



TESIS DOCTORAL

Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones

Autor:

Viviana Jehová González Velázquez

Director/es:

Dra. Olga Martín Cádiz

Dr. Juan Baselga Llido

Dr. Mauricio Terrones Maldonado

Tutor:

Dr. Juan Baselga Llido

**DEPARTAMENTO CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, 22 de Mayo de 2015.



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

Índice

RESUMEN

ABSTRACT

CAPITULO 1. NANOMATERIALES DE CARBONO

1.1 Introducción a los nanomateriales de carbono

- 1.1.1 Nanomateriales**
- 1.1.2 Nanomateriales de Carbono**
- 1.1.3 Nanotubos de Carbono**
- 1.1.4 Nanotubos de carbono dopados**
- 1.1.5 Grafeno**
- 1.1.6 Nanoribbons de Carbono**
- 1.1.7 Referencias**

1.2 Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- 1.2.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono**
- 1.2.2 Introducción a los métodos de síntesis de grafeno**
- 1.2.3 Referencias**

1.3 Introducción a las técnicas de caracterización

- 1.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)**
- 1.3.2 Espectroscopía Raman**
- 1.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**
- 1.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**
- 1.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**
- 1.3.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**
- 1.3.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**
- 1.3.8 Titulación para la determinación de Grupos Funcionales**
- 1.3.9 Resumen de las técnicas de caracterización**
- 1.3.10 Referencias**

1.4 Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

1.4.1 Métodos de oxidación y purificación de nanotubos de carbono

1.4.2 Referencias

1.5 Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

1.5.1 Introducción a las Nanopartículas

1.5.2 Introducción y métodos de funcionalización de nanotubos de carbono

1.5.3 Anclaje de Nanopartículas a Nanotubos de Carbono

1.5.4 Introducción a la funcionalización y anclaje de Nanopartículas a Grafeno Oxidado

1.5.5 Referencias

1.6 Introducción a los materiales nanocompuestos

1.6.1 Materiales Nanocompuestos

1.6.2 Polímeros

1.6.3 Refuerzo de Matrices poliméricas con nanotubos de carbono

1.6.4 Técnicas de dispersión

1.6.5 Resumen de las diferentes técnicas de dispersión

1.6.6 Referencias

1.7 Introducción a los sensores

1.7.1 Sensores

1.7.2 Clasificación de sensores

1.7.3 Elementos que conforman un sensor

1.7.4 Biosensores

1.7.5 Diferencia entre sensor químico y biosensor

1.7.6 Sensores para la detección de gases

1.7.7 Nanotubos y su uso como base para el diseño de sensores y biosensores

1.7.8 Referencias

CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 *Síntesis de Nanoestructuras de Carbono*

2.1.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono (MWCNT, CO_x y CN_x)

2.1.1.1 Método Experimental

2.1.1.2 Caracterización de Nanotubos de Carbono

2.1.2 Síntesis de Grafeno Oxidado

2.1.2.1 Método Experimental

2.1.2.2 Caracterización del Grafeno Oxidado

2.1.3 Exfoliación de Nanotubos de Carbono dopados con Nitrógeno para la preparación de nanoribbons de carbono

2.1.3.1 Método Experimental

2.1.3.2 Caracterización de Nanoribbons

2.1.4 Exfoliación de nanotubos de carbono dopados con grupos carboxílicos para la creación de nanoribbons de carbono

2.1.4.1 Método Experimental

2.1.4.2 Caracterización

2.1.5 Referencias

2.2 *Purificación y oxidación de nanotubos de carbono*

2.2.1 Oxidación por luz UV para los diferentes tipos de Nanotubos de Carbono (CO_x, GS, NTP)

2.2.1.1 Método Experimental

2.2.1.2 Caracterización de Nanotubos de Carbono

2.2.2 Tratamiento Ácido para CO_x, CN_x y MWCNT

2.2.2.1 Método Experimental

2.2.2.2 Caracterización

2.2.3 Referencias

2.3 *Funcionalización y Anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono*

2.3.1 Anclaje de Nanopartículas de Plata a CN_x por medio de la funcionalización con biotina

2.3.1.1 Método Experimental y Simulación

2.3.1.2 Caracterización

2.3.2 Anclaje de Nanopartículas de Cobre a COx

2.3.2.1 Método Experimental

2.3.2.2 Caracterización

2.3.3 Anclaje de Nanopartículas de Cu a Nanomateriales de carbono por medio del uso de reductor

2.3.3.1 Método Experimental

2.3.3.2 Caracterización

2.3.4 Anclaje de Nanopartículas de TiO₂ a GOx

2.3.4.1 Método Experimental

2.3.4.2 Caracterización

2.3.5 Referencias

2.4 Nanocompuestos poliméricos

2.4.1 CNx funcionalizados con biotina para su uso en matriz epóxica

2.4.1.1 Método Experimental

2.4.1.2 Caracterización

2.4.2 Refuerzo de Matrices poliméricas con grafeno

2.4.2.1 Método Experimental

2.4.2.2 Caracterización

2.4.3 Referencias

2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

2.5.1 Películas delgadas de Nanotubos de Carbono como sensores para la detección de gases

2.5.1.1 Método Experimental

2.5.1.2 Caracterización

2.5.2 Biosensores para la detección de CS₂

2.5.2.1 Método Experimental

2.5.2.2 Caracterización

2.5.3 Detección de Glucosa por COx con Nanotubos de Carbono decorados con Nanopartículas de Cu

2.5.3.1 Método Experimental

2.5.3.2 Caracterización

2.5.4 Películas delgadas de Nanotubos de Carbono como fotoresistores

2.5.4.1 Método Experimental

2.5.4.2 Caracterización

2.5.5 Nanocompuestos poliméricos basados en grafeno oxidado y su respuesta e interacción como fotosensor de laser verde y rojo, además de su respuesta como emisor de campo

2.5.5.1 Método Experimental

2.5.5.2 Caracterización

2.5.6 Referencias

CAPITULO 3. CONCLUSIONES

3.1 Conclusiones

3.2 Conclusions

3.3 Referencias

PUBLICACIONES

Resumen

La presente tesis trata acerca del estudio y la búsqueda de aplicaciones de nanomateriales de carbono, principalmente enfocándonos en nanotubos de carbono y grafeno oxidado. La razón por la cual se eligieron estos nanomateriales es debido a su gran versatilidad, a sus excelentes propiedades tanto eléctricas, mecánicas, su gran aspecto superficial que en si engloban a todos estos materiales, haciéndolos candidatos para la era del postsilicio, que los hacen susceptibles a su uso en diferentes aplicaciones.

Para tal efecto, en el primer capítulo se realizara un esbozo acerca del descubrimiento, propiedades y tipos de nanomateriales de carbono partiendo desde los que inicio de este boom nanotecnológico el cual fue el fullereno, seguido de los nanoconos a fin de dar al lector una visión de partida de cómo es que nacieron los nanomateriales de carbono, seguido de una explicación más detallada de lo que son los nanotubos de carbono así como los tipos existentes en la actualidad (de pared simple o pared múltiple, al igual que su tipo de dopaje) y a su vez también se hablara en términos generales del grafeno.

Como es bien sabido las técnicas de caracterización juegan un papel importantísimo en la búsqueda de conclusiones, a fin de encontrar respuestas acerca del comportamiento de los materiales ante determinado fenómeno, estas técnicas nos ayudan a dilucidar y encontrar posibles respuestas, por todo esto en el capítulo 1.3 se hablaran de las distintas técnicas de caracterización como medio introductorio antes de pasar a la parte experimental.

Al estudiar los nanomateriales, una de sus principales áreas de mayor importancia es su síntesis. Cabe aquí hacer mención que esta tesis se centró en la síntesis de distintos tipos de nanotubos (puros, dopados con grupos oxigenados y dopados con nitrógeno) con la finalidad de alterar sus propiedades tanto reactivas, electrónicas y mecánicas; mientras que en el caso del grafeno se sintetizo el grafeno oxidado. En cuanto a la síntesis, se partieron de técnicas fáciles de emplear y con gran rendimiento del producto, usándose CVD para los nanotubos de carbono y el método Brodie debido a su tiempo de síntesis el cual es mucho menor en comparación con el método de Hummers.

Al igual, con la finalidad de otorgar ejemplo de distintos tipos de síntesis también se esbozan algunos ejemplos para la creación de nanocintas de carbono a base de nanotubos de carbono previamente sintetizados, esto se realizó con la finalidad de inducir al lector a la variedad de estructuras que se pueden obtener partiendo de un

material inicial, en donde jugando con la simetría de los nanotubos se puede llegar a la obtención de nanocintas similares al grafeno.

Una de las partes importantes del empleo de nanotubos de carbono para su uso en distintas áreas de aplicaciones como la electroforesis o su uso como refuerzos de matrices para la obtención de nanocompuestos poliméricos o incluso su uso en películas para la creación de sensores, es su susceptibilidad a una buena dispersión la cual puede propiciar una mejora sustancial de los resultados para tal efecto, es por esto que otra de las partes prioritarias en esta tesis es su funcionalización para evitar la agregación de nanotubos de carbono, en el caso del grafeno oxidado este es una tarea aún más fácil debido a la presencia de algunos de sus grupos oxígenos en su superficie, resultado de su síntesis con medios ácidos. Por todo lo anterior, se dedica el capítulo 2.2 el tema de la funcionalización.

El requerimiento de innovar y proporcionar un mayor abanico de posibilidades con respecto a la mejora y adquisición de nuevas propiedades, se han investigado lo que se refiere a los materiales híbridos que son una nueva área en pleno crecimiento, centrándose principalmente en el desarrollo de materiales híbridos con nanopartículas en donde las nanopartículas logran incorporar a los nanotubos de otras grandes ventajas, como una mayor sensibilidad ante ciertos analitos o la incorporación de propiedades magnéticas, por mencionar tan solo algunos ejemplos, por lo que el capítulo 5 se centrara en la creación de estos materiales híbridos.

En lo que respecta al apartado de nanocompuestos poliméricos estos se abordarán a lo largo del capítulo 2.4 de la presente tesis, mientras que en el capítulo 2.52 se hablarán de las principales aplicaciones que se han desarrollado a lo largo de mi trabajo doctoral. Para finalmente terminar con las conclusiones generales de mi tesis.

Sin más por el momento, deseo de corazón que sea de gran utilidad y provecho la lectura de la presente tesis, esperando que ayude y despierte el interés de adentrarse en este tan fascinante mundo de los nanomateriales en concreto de los nanomateriales de carbono.

Abstract

This thesis deals about the study and research of carbon nanomaterials and their possible applications, mainly focusing on carbon nanotubes and oxide graphene. We chose these nanomaterials due to their versatility such as excellent electrical, mechanical properties and their large surface-area relation, making them good candidates for the era of postsilicio and for different applications.

For this purpose, in the first chapter a brief introduction of carbon nanomaterials will be dealt since their discovery, properties and kinds of nanomaterials from fullerene, nanotube as starting point following by a detail explanation about carbon nanotubes as single walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes and doped carbon nanotubes, and finally a short description about graphene.

As is well known, characterization techniques play an important role in the search for conclusions, in order to find answers about the behavior of materials under certain phenomenon, these techniques help us to find possible answers, this will be described in chapter 1.3 as an introductory part before moving on to the experimental part.

Another main area of interest is their synthesis. It is worth mentioning here, that this thesis is focused on the synthesis of different types of nanotubes (pristine, doped with oxygen groups and nitrogen doped carbon nanotubes) in order to alter their reactivity, electronic and mechanical properties; while in the case of oxidized graphene was synthesized oxide graphene. It was chosen techniques of synthesis with a high yield product: CVD for carbon nanotubes and Brodie method for oxide graphene.

In order to provide different types of synthesis, also some examples for creating carbon nanoribbons based on carbon nanotubes are outlined, this was done in order to induce to reader to the variety of structures that can be obtained from a starting material, wherein playing with the symmetry of carbon nanomaterials it is possible to obtain different structures.

Between the applications for carbon nanomaterials are electrophoresis, fillers for reinforcement matrices to obtain polymeric nanocomposites, films for sensors and photosensors, where a good dispersion can lead to a substantial improvement in results for this purpose. Functionalization (Chapter 2.2) is another priority part of this thesis to prevent aggregation of carbon nanotubes. Meanwhile oxide graphene with the presence of some oxygen groups has more solubility in comparison with carbon nanotubes.

The requirement to innovate and provide a wider range of possibilities with regard to the improvement and acquisition of new properties, it has been investigated with hybrid materials focusing mainly on the development of hybrid materials with nanoparticles, where the nanoparticles are able to incorporate new properties to carbon nanotubes giving great benefits, such as increased sensitivity to certain analytes. For this reason a brief introduction of this area will be treated in Chapter 1.5 and the experimental part will be treated in Chapter 2.4.

With respect to polymeric nanocomposites this issue would be dealt during the Chapter 2.4 of this thesis, while Chapter 2.5 will be addressed to main applications that have been developed along my PhD work such as gas sensors, photosensors, electrophoresis, as field emission and improving of polymeric properties, ending with the general conclusions of my thesis.

I sincerely hope that this thesis are useful, and capture your interest to delve into this fascinating world of nanomaterials in particular of carbon nanomaterials.





CAPÍTULO 1

NANOMATERIALES DE CARBONO

1.1.1 Nanomateriales

La Ciencia de los nanomateriales trata acerca de la síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de las posibles aplicaciones de nanoestructuras, caracterizadas estas a su vez por tener al menos una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros [1].

Entre estas nanoestructuras se pueden nombrar algunos ejemplos como: puntos cuánticos, nanopartículas, clusters, nanocristales, nanohilos, nanorods y nanotubos; en la Tabla 1.1.1 se enlistan las dimensiones típicas de algunos nanomateriales [2, 3], los cuales dependiendo de su composición pueden diferir y conseguir nuevas propiedades físicas, químicas y electrónicas.

Nanoestructuras y su Ensamblaje		
Nanoestructura	Tamaño	Aplicaciones del Material
Clusters, nanocristales, puntos cuánticos	Radio, 1-10nm	Aisladores, semiconductores, metales, materials magnéticos
Otras nanopartículas	Radio, 1-100nm	Óxidos cerámicos
Nanobiomateriales	Radio, 5-10nm	Membrana proteica
Nanoalambres	Diámetro, 1-100nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitratos
Nanotubos	Diámetro, 1-100nm	Carbono, láminas de calcogenuros, BN, GaN
Nanobiorods	Diámetro, 5nm	DNA
Arreglos bidimensionales de Nanopartículas	Área, varios nm ² -um ²	Metales, semiconductores, materials magneticos
Superficies y películas delgadas	Espesor, 1-100nm	Aislantes, semiconductores, metales, DNA
Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materials magnéticos

Tabla 1.1.1. Principales Nanoestructuras encontradas en el área de los nanomateriales y su respectivo rango de tamaños encontrados en la literatura para dichas estructuras.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

El principal propósito de la síntesis y estudio de las propiedades de estos nuevos nanomateriales es conducir a la creación de nuevos dispositivos y tecnologías. Para ello se pueden utilizar dos perspectivas distintas:

- Bottom-up: Declarado por Feynman [4]; miniaturización de los componentes.
- Top-down: Similar al propuesto por Jean-Marie Lehn [5]; Auto-ensamblaje de componentes moleculares, donde cada componente nanoestructurado se convierte en parte de una supraestructura.

De todos estos nanomateriales nos centraremos en los nanomateriales de carbono, objeto de estudio de la presente tesis, basándonos principalmente en los nanotubos de carbono y el grafeno.

1.1.2 Nanomateriales de Carbono

El carbono puede formar diferentes tipos de alótropos (Figura 1.1.1) con hibridaciones sp^2 ó sp^3 . Así, Grafito (3D), grafeno (2D), nanotubos de carbono (CNTs, 1D) y fullereno (0D) presentan hibridación sp^2 mientras que la hibridación sp^3 la presenta el diamante (3D), siendo el diamante y el grafito las dos formas cristalinas naturales del carbono puro [6, 7].

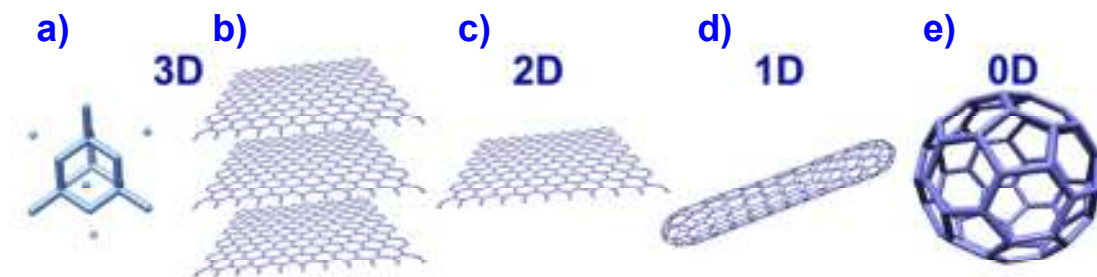


Figura 1.1.1. Alótropos de carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo de carbono y e) fullereno.

Además de éstas, también existen otras formas exóticas como los nanoconos que mencionaremos más adelante dada su importancia como precursores de las estructuras de carbono curvadas.

Fullereno

En 1985, Robert Curl, Harold Kroto y Richard Smalley[8], descubrieron una nueva forma de carbono diferente al grafito y diamante, que fue nombrada como fullereno (Figura 1.1.2) ó C₆₀ (cuando como en su caso contiene 60 átomos de carbono), sus átomos están dispuestos en un icosaedro truncado, un polígono de 60 vértices, en el que cada vértice, cuenta con un átomo. En el caso del C₆₀, este cuenta con 32 caras (12 pentagonales y hexagonales 20) con forma de balón de fútbol [8].



Figure 1.1.2. Molécula C₆₀.

En cuanto a la técnica utilizada para producir y detectar esta molécula por el grupo de Kroto, se basó en el uso de vaporización de carbono en la superficie de un disco de grafito con flujo de helio de alta densidad utilizando pulsos de láser [8].

Pero no fue hasta 1990 cuando Krätschmer y su equipo, sintetizaron cantidades relativamente grandes de esta nueva molécula utilizando una vaporización de arco eléctrico con electrodos de grafito en una atmósfera de helio a 100torr, donde el hollín negro resultante se raspo suavemente y se dispersó en benceno que cuando se disuelve da origen a un líquido rojo-marrón color vino; esta coloración es atribuida a la molécula C₆₀. El líquido se separa y seca con calor, dejando un residuo de color marrón oscuro a negro [9].

Es de destacar que entre los usos propuestos para fullerenos están: los lubricantes, catalizadores y como medio de administración de fármacos.

Por otra parte, no sólo la molécula C₆₀ se denomina fullereno, existen otras como el C₇₀, C₂₀, y varias estructuras hipotéticas.

Nanoconos

Son las estructuras que se utilizan principalmente en el estudio de la nucleación y crecimiento de estructuras de carbono curvadas [10] descubiertas por Sattler (Figura 1.1.3).

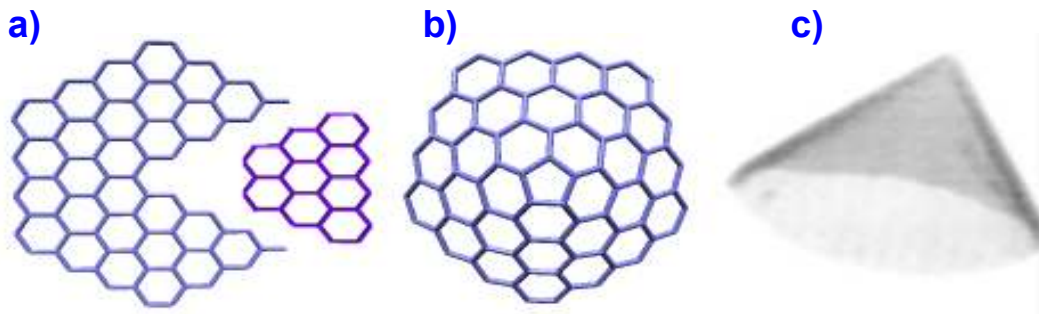


Figura 1.1.3. (a) La eliminación de una sección a 60° de una hoja de grafeno; (b) nanocono visto desde arriba, donde se observa la incorporación de un solo defecto pentagonal en su estructura; (c) Imagen de un nanocono tomada en un microscopio electrónico de transmisión, que contiene tres pentágonos en el ápice de punta.

Posteriormente Krishnan et al., desarrollaron un método para la creación de microestructuras con diferentes deflexiones por pirolisis de hidrocarburos [11] (Figura 1.1.4).

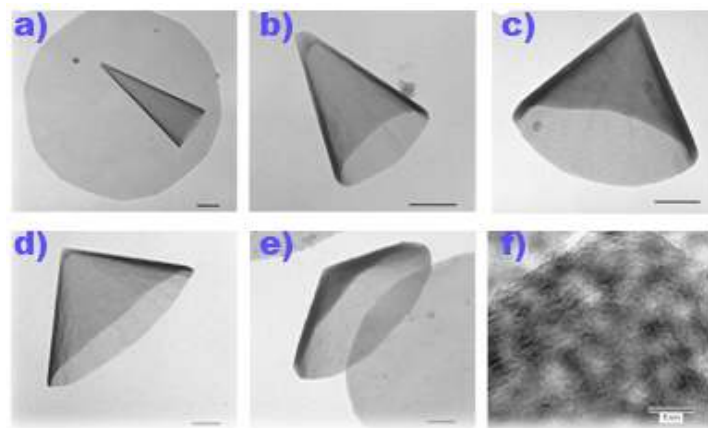


Figura 1.1.4. Ejemplos de cinco tipos de nanoconos con distintas deflexiones (200 nm de escala): a) TD = 300° , $\theta = 19,2^\circ$, b) TD = 240° , $\theta = 38:98^\circ$, c) TD = 180° , $\theta = 60,0^\circ$; d) TD = 120° , $\theta = 84,6^\circ$ y e) TD = 60° , $\theta = 112.9^\circ$ [11].

Se sintetizan por condensación de carbono sobre un sustrato de grafito mediante pirolisis [12] de hidrocarburos de carbono a una presión del reactor de 2-3 bar aproximadamente y a 2000°C de temperatura. Según este método, se produce un número efectivo de pentágonos necesarios para las deflexiones en los nanoconos [11].

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

Cabe mencionar que entre las aplicaciones encontradas para estas nanoestructuras están como almacenamiento de gases [13] y para puntas de AFM [14].

1.1.3 Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos de carbono que se asemejan a un cable cuántico unidimensional (1D); tienen una estructura tubular hecha de capas de átomos de carbono (láminas grafénicas) enrolladas entre sí [15], con un radio de unos pocos nanómetros, de 3 a 30 nm, y una longitud del orden de los micrómetros [16, 17, 18] aunque pueden llegar hasta los 20 cm de longitud.

Las paredes de los nanotubos de carbono se componen de una red hexagonal, análoga a la de los planos atómicos del grafito, cuya punta en sus extremos puede ser abierta o cerrada por una tapa semi-hemisférica con forma de fullereno [19].

Históricamente, los nanotubos de carbono se sintetizaron y estudiaron entre los años 1952 a 1989 [20, 21, 22, 23], pero no fueron reconocidos hasta 1991, año en que Ijima describió su estructura.

En 1952 Radushkevich y Lukyanovich publicaron imágenes de tubos de carbono con un diámetro de 50 nm [20]. Posteriormente, en 1976 Oberlin, Endo, y Koyama sintetizaron fibras de carbono huecas con diámetros menores de 10 nm, mediante descomposición de hidrocarburos en presencia de partículas catalizadoras de metal [23, 24].

En 1979, John Abrahamson describió los nanotubos de carbono como fibras de carbono producidas mediante descarga de arco [25], presentado este trabajo en la 14ª Conferencia Bienal de carbono en la Universidad de Penn State.

En 1991 Ijima fue el primero en reconocer los nanotubos encontrando la disposición concéntrica de las hojas de grafeno, su disposición helicoidal y quiralidad [15]; a partir de entonces se han estudiado ampliamente.

En 1992, un equipo ruso informó del descubrimiento de los nanotubos de carbono y racimos de nanotubos con una menor longitud que la relación de diámetros [26].

Los nanotubos de carbono cuentan con propiedades únicas como: alta conductividad eléctrica (más alta que la del cobre), relación de aspecto (longitud/diámetro) a veces superior a 10^6 y elevada conductividad eléctrica [27, 28], lo que hace que estos materiales puedan considerarse como “alambres moleculares”.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

En cuanto a sus propiedades mecánicas los nanotubos de carbono son muchas veces más fuertes que el acero, más duros y con mayor conductividad térmica que el diamante. Además son muy rígidos y tenaces presentando módulos de Young ultra-altos y valores de resistencia a la tracción muy elevados; estas propiedades se consideran muy deseables en los refuerzos de materiales compuestos [29].

Además de nanorrefuerzos, otras aplicaciones en las que se han utilizado nanotubos de carbono son: sensores, actuadores [30], emisores de campo [31] por sus propiedades de transporte [32, 33], en puntas para microscopía de exploración de barrido [34], películas conductoras [35], bio-nanomateriales [36], medios de almacenamiento de energía [37], dispositivos nanoelectrónicos [38], y como soportes de catalizadores [39] debido a su superficie química inerte que los hacen soportar altos grados de oxidación [40].

Algunas de estas propiedades y su comparación pueden visualizarse en la Tabla 1.1.2.

Propiedad	CNT	Comparación
Densidad	1.33 a 1.44 g/cm ³	Aluminio 2.7 g/cm ³
Resistencia a la tracción	45x10 ⁹ pascal	Aleaciones de acero de alta resistencia < 2 x10 ⁹ Pascal
Elasticidad	Se pueden doblar hasta grandes ángulos y recuperarse sin sufrir daño.	Los metales y las fibras de carbono se rompen o no recuperan su forma original rápidamente.
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en 10 ⁸ A/cm ²	Los hilos de cobre se funden a un millón de A/cm ² aproximadamente
Emisión de campo	Pueden activar fósforos a un voltaje de 1-3V con una micra de separación entre electrodos	Las puntas de molibdeno necesitan campos de 50 a 100 V por micra y tienen períodos de vida muy limitados.
Transmisión de calor	6000 W/m-°K	El diamante casi puro transmite 3320 W/m-°K.

Estabilidad térmica	Estables hasta 2800°C en vacío, 750 °C en el aire.	Los filamentos metálicos en microchips se funden de 600 a 1000°C.
--------------------------------	----------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------

Tabla 1.1.2. Propiedades de los Nanotubos de Carbono y comparaciones con otros materiales [41].

Por otra parte, los nanotubos de carbono se pueden separar en dos grandes grupos (Figura 1.1.5):

- Nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT por sus siglas en inglés): cilindros individuales de 1-2 nm de diámetro [39].
- Nanotubos de carbono de pared Múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés): colecciones de varios cilindros concéntricos de grafeno [42].

Ambos grupos fueron descubiertos por Iijima: los MWNTs con 2 a 20 capas en 1991 [10], seguidos por sus homólogos de pared única en 1993 [43].

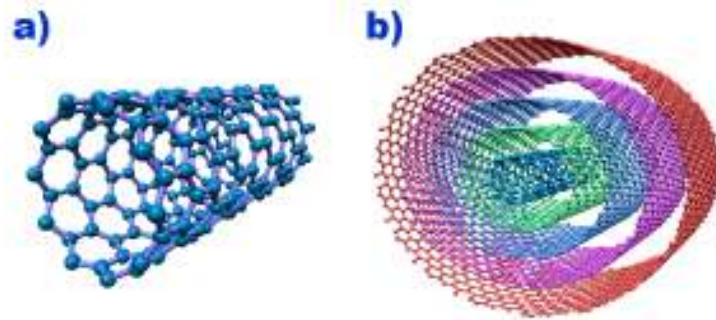


Figura 1.1.5. a) Nanotubos de Carbono de una capa, b) Nanotubos de Carbono de Capas Múltiples.

Un SWCNT es una única hoja de grafeno enrollada en sí misma, con un diámetro típico de alrededor de 1,4 nm, habiéndose observado diámetros que van desde 0,4 hasta 2,5 nm [16, 44] ya que para un diámetro inferior a 0,4 nm, el estrés causado por la curvatura puede romper los enlaces y por encima de 2,5 nm es termodinámicamente más estable formar un tubo de doble capa [45].

Este tipo de nanotubos se sintetizaron por primera vez por Iijima [15] y también por Bethune et al. [43].

Los SWCNT pueden describirse como hojas de grafeno de un átomo de espesor “enrolladas”, cuya longitud y dirección del vector de enrollamiento (n,m) también conocidos como índices de Hamada determina las propiedades fundamentales del tubo [46], así como el diámetro de los tubos, el tipo de borde a lo largo de su circunferencia

(tipo zig-zar o tipo silla-armchair) y sus propiedades electrónicas [47]. En la Figura 1.1.6 se describen estos índices.

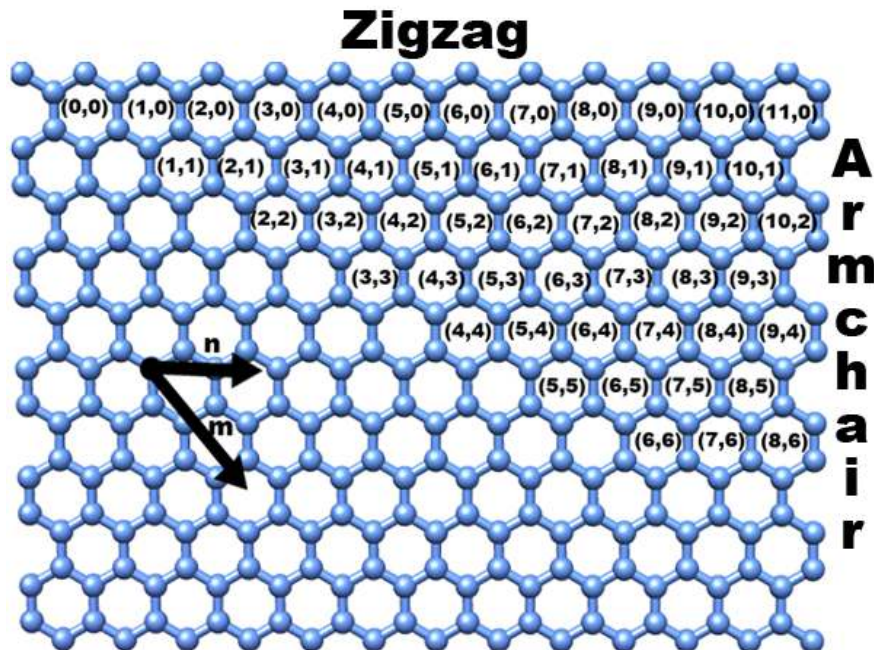


Figura 1.1.6. La hoja de grafeno etiquetados con los números enteros (n, m) . El diámetro, ángulo quiral, y el tipo de nanotubo puede determinarse conociendo los números enteros (n, m) .

El SWCNT puede ser separados por tres clases (Figura 1.7) diferenciadas por sus propiedades electrónicas:

- armchair ($n = m$, $\theta=30^\circ$) que presentan comportamiento metálico (un semimetal degenerado con banda prohibida cero)
- zig-zag ($m = 0$, $n > 0$, $\theta=0^\circ$) o $(n, 0)$ que son semi-metálicos si $n - m / 3 = i$ ($i \in \mathbb{Z}$, $m \neq n$) (Aclara que significa semimetal)
- quiral ($0 < |m| < n$, $0 < \theta < 30^\circ$) ó $n > m > 0$ que serían los semiconductores, estos pertenecen a los nanotubos sin simetría de reflexión e isomorfos.

La Figura 1.1.7, muestra una hoja de grafeno enrollada y la posibilidad de obtener diferentes nanotubos de carbono de pared única.

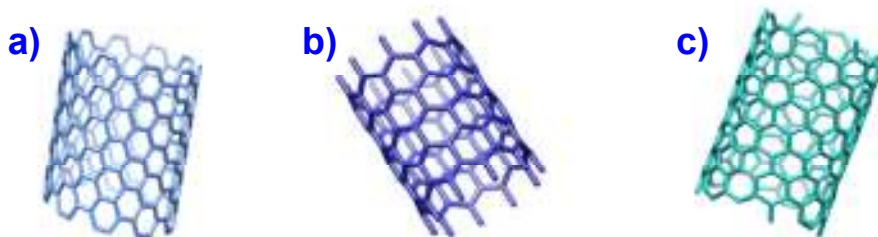


Figura 1.1.7. Nanotubo de carbono de pared simple con estructura a) Armchair, b) Zig-zag, c) Quiral.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

Resumiendo, un SWCNT tiene un carácter metálico si satisface la siguiente condición que su índice (n, m) cumpla $(2n + m) = 3q$ ($q \in \mathbb{Z}$), de lo contrario el nanotubo sería semiconductor [48].

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) se componen de varios (dos o más) tubos concéntricos de capas grafiticas con una separación de 0.34 nm entre capas grafiticas adyacentes; pueden alcanzar diámetros de hasta 100 nm [15, 46]. El ejemplo más simple de tubos de pared múltiple son los nanotubos de carbono de doble pared compuesto por sólo dos cilindros concéntricos [7].

En el caso de los MWCNT es importante conocer la estructura de sus capas. En la literatura se han propuesto dos tipos de estructuras: i) estructura en espiral "Swiss-roll", en donde los nanotubos están compuestos de rollos de hojas de grafeno [49] en espiral; ii) estructura "Russian doll", compuestos por cilindros huecos concéntricos de carbono, es decir, un arreglo de tubos discretos (Figura 1.1.8). Otro caso intermedio ha sido propuesto por Amelinckx [50], en el que los nanotubos se componen de hojas continuamente enrolladas entre sí. Sin embargo, la estructura "Russian doll" es la que se observa con mayor frecuencia.

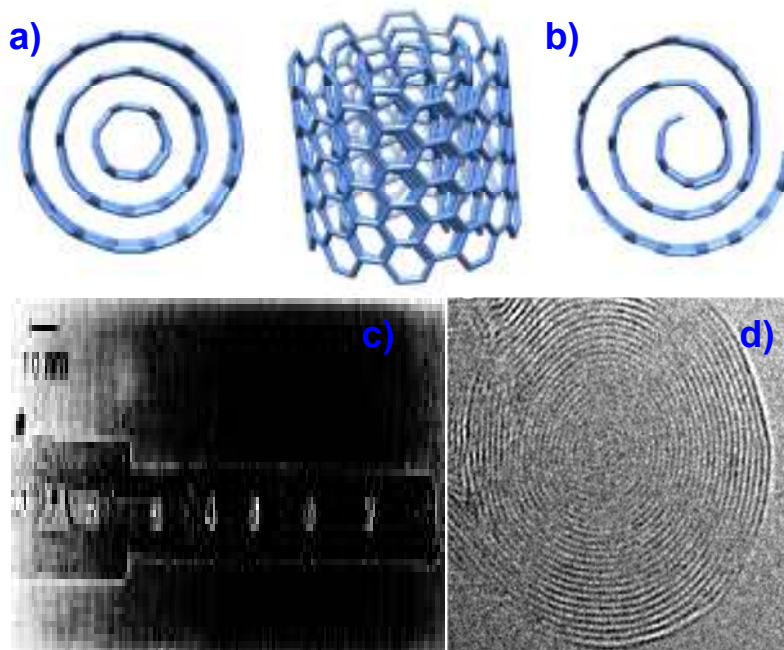


Figura 1.1.8. Ilustración esquemática de los distintos modelos acerca de la composición de los nanotubos de carbono de pared múltiple a) 'Swiss roll' and b) 'Russian doll' con sus imágenes correspondientes de TEM obtenidas para la exposición de tales modelos c) "Russian doll" [51] y d) "Swiss-roll" [49].

Las diferencias principales entre los SWCNT y MWCNT se resumen en la Tabla 1.1.3.

SWCNT	MWCNT
Capa única de grafeno	Múltiples capas de grafeno
Se requiere catalizador para su síntesis	Puede ser producido sin catalizador
Síntesis en gran cantidad es difícil ya que esta requiere más condiciones de control de crecimiento.	Síntesis en gran cantidad es fácil
Pobre pureza (CVD (deposición de química de vapor) sobre 30-50% en peso de contenido de MWCNT, sin embargo por arco descarga un 80%)	Alta pureza de muestra (CVD sobre un 35-90 % de peso de contenido de MWCNT)
No se dispersa enteramente y forma manojos de nanotubos.	Se dispersa homogéneamente sin la aparente formación de racimos de nanotubos.
El rango de su Resistencia está entre 10^{-4} – 10^{-3} $\Omega\cdot m$.	El rango de su resistividad está entre 1.8×10^{-5} – 6.1×10^{-5} $\Omega\cdot m$
Pueden encontrarse más defectos en su estructura durante su funcionalización.	Es menos fácil encontrar defectos en su estructura.
Debido a su estructura es más fácil de caracterizar y evaluar	Cuenta con una estructura más compleja
Puede ser torcido fácilmente y son más flexibles	No se puede torcer fácilmente

Tabla 1.1.3. Características comparativas entre MWCNTs y SWCNTs [52].

Hoy en día, MWCNTs y SWCNTs son producidos principalmente por tres técnicas: arco de descarga, ablación láser, y crecimiento catalítico principalmente por CVD (deposición de química de vapor) [7], dichas técnicas se amplían en el apartado 1.2 de esta tesis.

Por otra parte, entre las principales técnicas de caracterización usadas para los nanotubos de carbono están: Raman, HRTEM, SEM y Difracción de Rayos X, que se describen más adelante.

Los aspectos más importantes que hay que estudiar para caracterizar tanto MWCNTs como SWCNT, se pueden enumerar en la siguiente lista:

- Tipo de nanotubos de carbono

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- Descripción morfológica, es decir si cuenta con ramificaciones, lo que puede originar en otras.
- Longitud y diámetro de los nanotubos de carbono.
- Para el caso de los SWCNT la preferencia de su orientación, es decir su quiralidad.
- El tamaño de partícula del catalizador, si es que en su síntesis se usa un catalizador.
- Propiedades de partículas: forma, tamaño, porcentaje, dispersión y distribución.
- Defectos estructurales (impurezas como carbono amorfo, defectos estructurales en la red de los nanotubos, las moléculas adsorbidas o partículas, etc.) [53].

1.1.4 Nanotubos de carbono dopados

Aunque las propiedades de los nanotubos de carbono son muy buenas siempre pueden ser mejoradas en algunas áreas como la electrónica, óptica, electromecánica o química, ampliando sus propiedades físicas y químicas. Para ello se puede acudir al dopaje. Se define dopaje como la inclusión de átomos o moléculas (distintos del carbono) en la estructura gráfica de los nanomateriales de carbono. Estos átomos o moléculas se suelen introducir en pequeñas concentraciones y de diferentes maneras [33].

Los nanotubos de carbono pueden ser dopados con átomos electrodonores o electraceptores [54], que puede cambiar sus propiedades electrónicas u otras propiedades (Tabla 1.1.4). El dopaje se puede realizar de dos formas: por intercalación de átomos dopantes o por sustitución de átomos de carbono por los átomos dopantes.

Características de nanotubos	MWCNTs	MWCNTs-N	MWCNTs-B
Distancia interplanar entre planos grafiticos (nm)	0.341	0.359	0.350
Longitud (nm)	4.0	1.6	3.0
Capacidad de adsorción ($\mu\text{mol/g}$)	70	350	90
Resistencia eléctrica ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1.8×10^3	1.6×10	1.5×10

Tabla 1.1.4. Ejemplos del cambio de algunas propiedades de los nanotubos de carbono al doparse con nitrógeno y boro, MWCNTs-N y MWCNTs-B, respectivamente [55].

El dopaje en la superficie de nanotubo puede conducir a estados electrónicos localizados, haciéndolos excelentes candidatos de partida para una nueva generación de funcionalización químicamente controlada, proporcionando una manera de 'activar' ciertas regiones a lo largo de la pared del tubo aumentando su reactividad superficial [56]. Estas regiones pueden ser utilizadas para la funcionalización química con otras moléculas y tal vez también para la fusión tubo-tubo.

En la literatura se pueden encontrar ejemplos de dopaje con átomos de Br_2 , K, Rb, intercalados en la pared de los nanotubos de carbono, donde la interacción no es meramente una cuestión de revestimiento o injerto de la superficie exterior aunque tampoco se alcance un enlace químico [57].

Las primeras reacciones de dopaje por K y Rb [58] se realizaron en MWCNTs que muestran por HRTEM la presencia de nanopartículas individuales que indican la intercalación de dichos átomos entre las capas grafiticas de los nanotubos, estas nanopartículas introducen defectos en los nanotubos de carbono y una desintegración parcial de estos, acompañados con una disminución de la conductividad [59]. También está reportado el dopaje por intercalación con Li [60], con halógenos tales como flúor (F) o bromo (Br) y con otros cloruros metálicos como ZnCl_2 , CdCl_2 , YCl_3 y AlCl_3 [61].

En el caso de dopaje por sustitución, se intentó primero por Stephan et al. [62] en 1994, que sintetizaron nanotubos dopados con boro-nitrógeno utilizando el método de arco descarga; este dopaje condujo a la activación química de su superficie, en contraposición a la superficie pasiva de un nanotubo de carbono sin dopar, y añadió estados electrónicos adicionales alrededor del nivel de Fermi [56].

En sí, el dopaje en los nanotubos se puede lograr de dos maneras diferentes:

- Durante la síntesis

- Post-tratamiento del tubo ya sintetizado, es decir, después de la síntesis.

Debido a la inactividad superficial de los nanotubos de carbono, es interesante la incorporación de grupos reactivos superficiales haciéndolos más dispersables en una amplia gama de disolventes [63]. Por esta razón un área emergente de la química de los nanotubos ha sido en el desarrollo de los proceso de oxidación.

El dopado con oxígeno consiste en generar diversos grupos funcionales tales como grupos carboxílico (-COOH), carbonilo (-CO), y hidroxilo (-OH) en la superficie de los nanotubos [64]. Existen dos métodos diferentes para realizar esta funcionalización (Figura 1.1.9):

1. Síntesis directa de nanotubos de carbono dopados con grupos derivados del oxígeno (COx) desarrollado por Botello-Méndez et al. [65]. Se basa en el método de deposición química de vapor (CVD) (véase el apartado 1.2 de esta tesis) pirolizando hidrocarburos sobre catalizadores metálicos. Ofrece el beneficio de la utilización de sólidos, líquidos y gases como fuentes de carbono gaseoso [66]. En su síntesis demostraron que los MWCNTs sintetizados con EtOH:C₇H₈ son más reactivos químicamente que sus homólogos MWCNTs sin dopar, dando lugar a dispersiones homogéneas en isopropanol; esta reactividad es debida a la presencia de grupos carbonilo e hidroxilo sobre la superficie de los nanotubos; también encontraron que esta incorporación permite la obtención de MWCNTs más largos (ca.> 1 mm) con un alto grado de cristalinidad.

2. Tratamiento oxidativo de los nanotubos con soluciones ácidas u oxidantes (lo estudiaremos detenidamente en el apartado 1.4 de la presente memoria). La desventaja de este procedimiento es que produce fragmentación de los tubos [67].

Los beneficios de este tipo de dopado son el aumento de su reactividad superficial y de la estabilidad de las suspensiones. Los nanotubos dopados inducen defectos que pueden ocurrir en los extremos del tubo, y, ocasionalmente, en las paredes laterales [68] siendo los sitios principales para funcionalización [69]. El método preferido para la funcionalización por tratamiento oxidativo consiste en la sonicación prolongada de nanotubos en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados (relación 3:1 en volumen, 98% y 70%, respectivamente) a temperatura ambiente [70]; la reacción empieza por los extremos debido a la fuerte tensión de los pares de hexágono heptágono [68], por lo que las tapas se eliminan dejando los extremos abiertos, funcionalizados con grupos ácido carboxílico (COOH) y creándose defectos en las paredes laterales de los nanotubos.

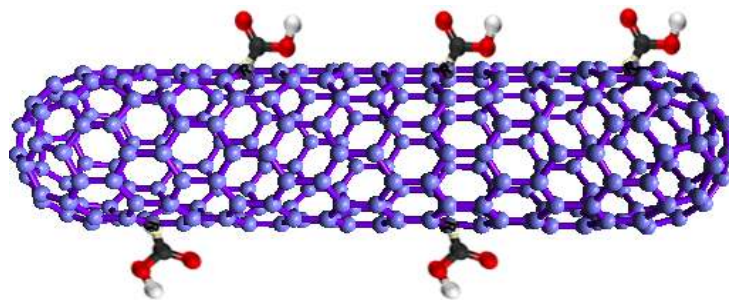


Figura 1.1.9. Nanotubo de Carbono dopado con grupos carboxílicos.

En sí, los grupos carboxilo introducidos en los nanotubos de carbono representan sitios útiles para otras modificaciones, ya que permiten la unión covalente de moléculas a través de la creación de enlaces amida y éster. Por este método, los nanotubos pueden tener un amplia gama de funcionalizaciones ya sea con dendrímeros, ácidos nucleicos, enzimas, complejos de metales, semiconductores y/o nanopartículas [71].

La presencia de grupos carboxilo reduce las interacciones de Van der Waals entre los nanotubos de carbono, lo que facilita la solubilidad de los nanotubos en disolventes acuosos u orgánicos, abriendo la posibilidad de modificaciones adicionales [72, 73].

El dopaje de nanotubos de carbono con nitrógeno (CNx) se puede utilizar ampliamente en áreas como la nanoelectrónica, donde un dopaje tipo n o p es deseable en la construcción de diodos y transistores [56]; otras aplicaciones de interés puede estar en la emisión de campo, almacenamiento de iones de Li, sensores de gas y en nanocompuestos de polímero-CNx.

Si consideramos los átomos de nitrógeno como defectos localizados en la red de carbono, los CNx serán termodinámicamente menos estables que sus homólogos los nanotubos sin dopar; debido a esto, los CNx pueden romperse fácilmente bajo el haz de electrones en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [74] y oxidarse a temperaturas más bajas [75].

No obstante, los nanotubos dopados con nitrógeno tienen una superficie química más activa, por lo que son más reactivos, facilitando la funcionalización química [76] y una alta biocompatibilidad, lo cual podría ser aplicable en el área biológica junto a que su alta reactividad superficial implica la dispersabilidad en un amplia gama de disolventes, donde no es posible dispersar los nanotubos de carbono sin dopar [77].

En cuanto a la localización de los átomos de nitrógeno, estos pueden encontrarse en dos arreglos: como vacantes piridínicas y/o por substitución de carbono (Figura 1.1.10).

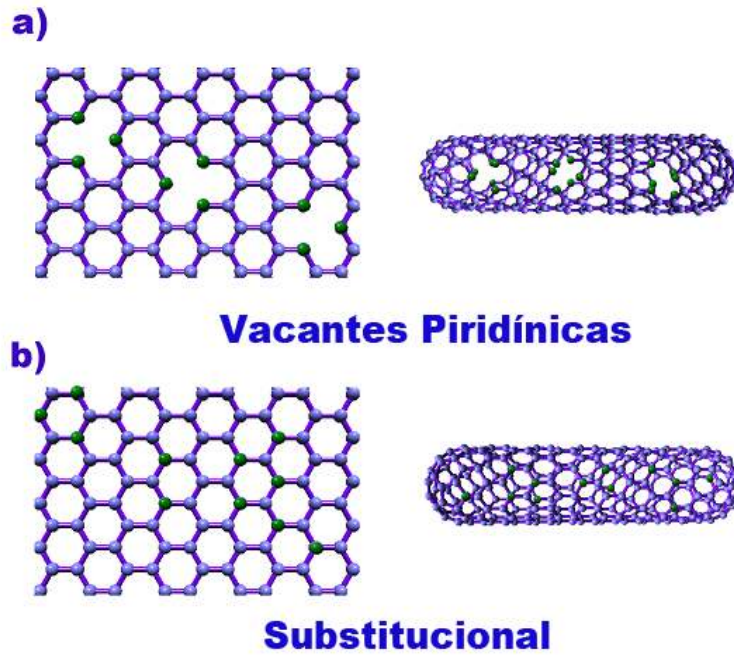


Figura 1.1.10. Forma en la que se pueden encontrar los átomos de nitrógeno en los nanotubos dopados: a) por vacantes piridínicas o b) por sustitución.

En el caso de la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se ha realizado un amplio estudio en MWCNT, alcanzando concentraciones globales alrededor de ~ 15 a 20% [78] con concentraciones locales de hasta 25 a 30% [79] para MWCNTs y 1% [74] para SWCNT, siendo las concentraciones más altas en las paredes interiores y obteniéndose un comportamiento metálico con un fuerte pico donador justo por encima del nivel de Fermi [80] para este tipo de nanotubos dopados.

El tamaño de este tipo de nanotubos puede alcanzar un diámetro de más de 10 nm , aunque se han detectado tubos con diámetros inferiores de hasta 5 nm [81].

En cuanto a su morfología, los SWCNTs dopados con nitrógeno exhiben morfologías similares a sus homólogos sin dopar [82], sin embargo, en el caso de CNx de pared múltiple, estos exhiben una estructura denominada “bambú” (Figura 1.1.11a), tipo capas regularmente espaciadas en las paredes internas del nanotubo carbono, o estructuras alternativamente similares a “nano-campanas”, donde el tubo está conformado por cavidades en forma de campana apiladas una detrás de otra. Sin embargo, este tipo de nanocampanas son a menudo débiles, con capas de grafito que termina en la superficie de la sección siguiente [83], otro hallazgo morfológico común en la síntesis de CNx es la presencia de nanotubos fuertemente enrollados “cable de teléfono” (Figura 1.1.11b).

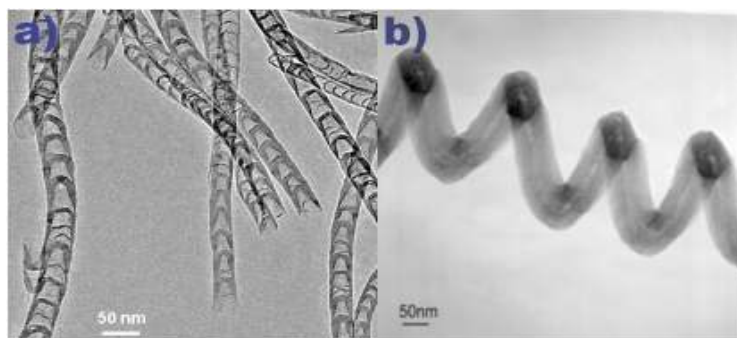


Figura 1.1.11. Micrografías de Microscopio electrónico de transmisión de: a) nanotubos de carbono dopados con nitrógeno donde pueden verse las nanocampanas a lo largo de su estructura, b) nanotubos en espiral presentes en poca cantidad en la síntesis de CNx.

Para la síntesis de CNx podemos encontrar la incorporación de nitrógeno a través de post tratamientos de los nanotubos de carbono sin dopar, o durante el crecimiento de los nanotubos de carbono. En el primer caso, la sustitución química se ha utilizado para el dopaje con nitrógeno de SWCNT, a través de reacciones de sustitución parciales de tubos sin dopar, mediante el uso de vapor de B_2O_3 y gas N_2 a 1500-1700K [84]; otro ejemplo es el desarrollado por Suenaga et al. Donde aplicando bombardeo iónico por magnetrón se lograron altas concentraciones de nitrógeno del 15 al 30% [85].

Sin embargo, estas reacciones por sustitución en los nanotubos sin dopar presintetizados produce más deformaciones en las paredes de nanotubos SWCNT dopados con nitrógeno.

Para el caso del dopaje con nitrógeno por crecimiento de nanotubos, se han utilizado diferentes métodos y reactivos que se describen en la tabla 1.1.5. El principal método de síntesis es por CVD, que se describe con mayor profundidad en el apartado 1.2 de esta tesis.

Método		Concentración de Nitrógeno
CVD de Acetrinitrilo / Tetrahidrofurano	(CH_3CN/C_4H_8O) C/N=6	~20 at% [78]
Pirolisis de dimetilformamida	$(HOCN(CH_3)_2)$	2-16% [85]
Pirolisis de piridina sobre un catalizador de cobalto	(C_5H_5N)	~2% [86]
Pirolisis de 2-amino-4,6-dichloro-s-triazine	$(C_3N_3Cl_2NH_2)$ sobre un catalizador de cobalto	< 1-2% [87]

CVD de acetileno/amonia/ferroceno (C ₂ H ₂ /NH ₃ /Fe(CO) ₅)	3-7% [88]
Plasma de microondas y CVD de CH ₄ /N ₂ sobre partícula de Fe	15-17% [89]
Pirolisis de ftalocianina de níquel (NiC ₃₂ N ₈ H ₁₆)	0-5% [90]
Pirolisis de ftalocianina de hierro (FeC ₃₂ N ₈ H ₁₆)	~10% [91]
CVD de una mezcla de Acetileno /amonía	2-6% [92]
Pirolisis de ftalocianina de hierro (FeC ₃₂ N ₈ H ₁₆)	≤ 9% [93]
Pirolisis de melamine en presencia de ferroceno C ₃ H ₉ N ₆ /Fe(C ₂ H ₅) ₂	10% [94]
Pirolisis de Melaminacon catalizador de hierro	4-5% [95]
Pirolisis de Melaminacon catalizador de níquel	3-5% [95]
Pirolisis de Melamina	<7% [96]
CVD Bencilamina/ C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ /Fe(C ₅ H ₅) ₂	<5% [97]
Pirólisis de acetonitrilo	[N] dependiendo de la concentración Ni:Co 0:1 (0.70%), 3:7 (0.50%), 1:1 (1.20%), 7:3 (0.60%) 1:0 (1.20%) [98]
CVD de ferroceno/piridina/NH ₃	[N] 4-10% [99]
Pirólisis de acetonitrilo	[N] 6-9 at% [100]
CVD de CH ₄ /NH ₃ /Ar con catalizador de hierro- molibdeno con un soporte de MgO	Nanotubos de doble pared [N] ~3 [101]
Piridina/Ferroceno/NH ₃ y Ar	[N] arriba del 8.8% [102]
Piridina/Ferrocene/melamina/H ₂	[N] ~3.5% [103]

Tabla 1.1.5. Concentración de nitrógeno [N] en MWCNTs por síntesis de CVD [104].

1.1.5 Grafeno

El grafeno es una estructura bidimensional similar a la estructura hexagonal de los panales de abeja (Figura 1.1.12), dicha estructura consta de átomos de carbono organizados en una perfecta monocapa [77, 105]. Desde el punto de vista químico esta

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

monocapa consiste en anillos bencénicos lo que le otorga al grafeno una amplia gama de propiedades interesantes.

Al igual que los SWCNT, la posición relativa de los átomos de carbono les pueden conferir diferentes propiedades, existiendo dos arreglos principales para el grafeno monocapa: armchair y zigzag [106] (Figura 1.12). También es posible que el grafeno se presente con más de una capa, bicapa o tricapa, dependiendo del método de síntesis favoreceremos obtención de este o no.

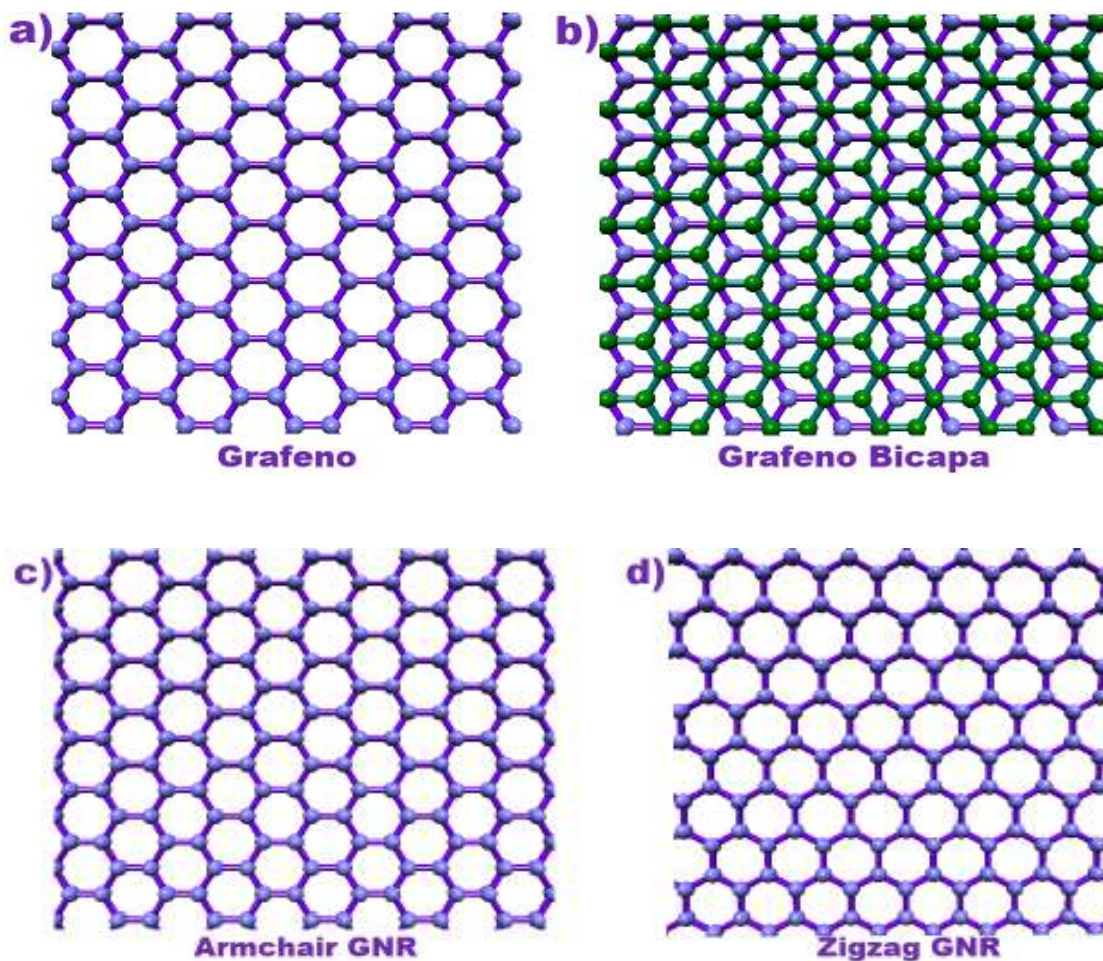


Figura 1.1.12. Estructuras del a) grafeno monocapa, b) grafeno bicapa y sus posibles arreglos c) Armchair y d) Zigzag.

Históricamente, la palabra grafeno proviene de la palabra griega “*graphein*”, que significa escribir. En la década de 1800, Wagner acuñó el nombre grafito para el material utilizado en los lápices. Sin embargo, no fue sino hasta la década de 1840 cuando por primera vez se reportó la intercalación o des laminación de compuestos de grafito [107]. En 2004 se descubrió lo que hoy conocemos formalmente con el nombre

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

de grafeno, descubrimiento realizado por Geim AK y Novoselov KS [108], donde sus trabajos iniciales mostraron el aislamiento de las capas de carbono increíblemente delgadas y finalmente monocapa de grafeno por medio del simple uso de una cinta adhesiva [109].

Entre sus propiedades más destacables están: sus excelentes propiedades mecánicas (módulo de Young $\sim 1\text{TPa}$ y resistencia 130GPa [110]), excelentes propiedades eléctricas [111, 112]), propiedades de transporte [113], conductividad térmica (entre $3080\text{-}5150\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [114, 115]) y propiedades ópticas [116]. Todas estas propiedades hacen que sea un material prometedor para una variedad de aplicaciones principalmente en el área de la energía y el medio ambiente [117]: celdas solares [116], almacenamiento de energía [118], sensores [119], nanocompuestos [120], energía fotovoltaica [121], fotoelectroquímica [122] y fotocatalítica [123].

Por ello se está considerando al grafeno como un candidato prometedor para la era del postsilicio.

1.1.6 Nanoribbons de Carbono

Como se mencionó anteriormente además de los nanotubos de carbono y, más recientemente el grafeno, otro tipo de alotropía serían las nanocintas de grafeno (GNRs) [124, 125], que son tiras de tamaño nanométrico de grafeno de una sola capa con propiedades distintas de las de otros alótropos de carbono [125, 126]. Han sido recientemente el foco de amplios esfuerzos experimentales y teóricos [127].

Los nanoribbons de carbono (Figura 1.1.13) son estructuras unidimensionales con un red hexagonal de átomos de carbono de dos dimensiones: tiras de grafeno [127, 128, 129]. Su estructura, propiedades electrónicas (metálico o semiconductor es diferente de la de los nanotubos de carbono [130, 131] debido a su quiralidad interesante) y magnéticas han sido intensamente estudiadas experimental y teóricamente y se ha encontrado que dependen de su ancho, su geometría atómica y la orientación cristalográfica a lo largo del borde, es decir, en zigzag (ZGNR) o sillón (AGNR) [132, 133]; no obstante GNRs con anchura menor que 10 nm mostraron características semiconductoras obvias que podrían pasar por alto el problema de la dependencia de quiralidad [125, 126], pero GNRs con anchura mayor que 10 nm mostraron una dependencia muy débil [134].

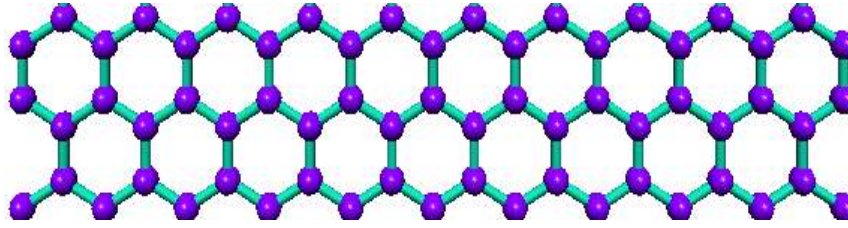


Figura 1.1.13. Estructura de nanoribbon de Carbono

En la actualidad, GNRs se han sintetizado usando litografía [135] y métodos químicos [136], aunque es difícil obtener GNRs con bordes lisos y anchuras controlables en altos rendimientos; también se ha demostrado que los nanotubos pueden ser descomprimidos en nanoribbons de grafeno (Figura 1.1.14) [124, 134, 137]. El primer trabajo pionero fue realizado por Kosynkin [124] y desde entonces se han reportado muchas otras estrategias, como el grabado por plasma [138], inserción y exfoliación [139], corte de nanopartícula metálica catalizada [140]. En la sección 1.2 se abordarán los diferentes métodos de síntesis.

El éxito de descomprimir CNT a GNRs ha inspirado la descompresión de otras especies de nanotubos, donde al doparse con átomos de N o B, sus propiedades electrónicas también se ven afectados fuertemente [141, 142].

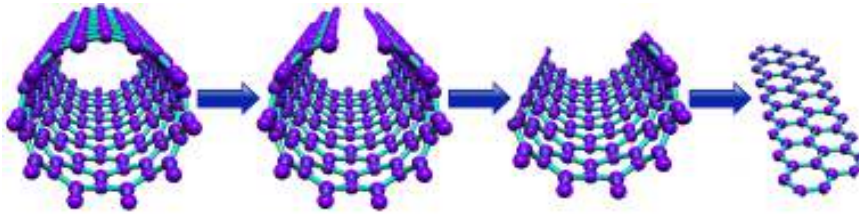


Figura 1.1.14. Nanoribbon de Carbono obtenido a través de la apertura de nanotubos de carbono.

1.1.7 Referencias

- [1] Y. Gogotsi, *Nanomaterials handbook*, CRC Press, 2006.
- [2] C.N.R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham, *Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, 2004.
- [3] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, «Science and Technology of Nanomaterials,» *J. Mater. Chem.*, vol. 11, p. 2887, 2001.
- [4] R. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*, H. D. Gilbert, 1961.
- [5] J. M. Lehn, *Química supramolecular*, VCH, 1995.
- [6] P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng, «Purification of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 46, p. 2003–2025, 2008.
- [7] V.N. Popov, «Carbon nanotubes: properties and application,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 43, pp. 61-102, 2004.
- [8] H. W. Kroto , J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, «C60: Buckminsterfullerene,» *Nature*, vol. 318, nº 6042, pp. 162-163, 1985.
- [9] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, «Solid. C60: a new form of carbon,» *Nature*, vol. 347, p. 354, 1990.
- [10] J. C. Charlier, G. M. Rignanese, «Electronic Structure of Carbon Nanocones,» *Physical Review Letters*, vol. 86, nº 26, p. 25, 2001.
- [11] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Higdahl, S. Lynam, T. W. Ebbesen, «Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces,» *Nature*, vol. 388, pp. 451-454, 1997.
- [12] H. Terrones, M. Terrones, J. L. Morán-López, «Curved nanomaterials,» *Current Science*, vol. 81, nº 8, pp. 1011-1020, 2001.
- [13] O. O. Adisa, B. J. Cox, J. M. Hill, «Open Carbon Nanocones as Candidates for Gas Storage,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, nº 50, pp. 24528-24533, 2011.
- [14] I. C. Chen, L. H. Chen, X. R. Ye, C. Daraio, S. Jin, «Extremely Sharp carbon nanocone probes for atomic force microscopy imaging,» *Applied Physics Letters*, vol. 88, nº 15, p. 153102, 2006.
- [15] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354 , p. 56, 1991.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [16] N. Saifuddin, A. Z. Raziah, A. R. Junizah, «Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins,» *Journal of Chemistry*, pp. 1-18, 2013.
- [17] K. Balasubramanian, M. Burghard, «Chemically Functionalized Carbon Nanotubes,» *Small*, vol. 1, nº 2, pp. 180-192, 2005.
- [18] M. Kumar, Y. Ando, «Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 3739-3758, 2010.
- [19] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, 2003.
- [20] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, «The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst,» *Soviet Journal of Physical Chemistry*, vol. 26, pp. 88-95, 1952.
- [21] W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby, «An unusual form of carbon,» *Nature*, vol. 171, p. 756, 1953.
- [22] T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant, «Structure of fibrous carbon,» *Nature*, vol. 233, p. 329, 1971.
- [23] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyana, «Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,» *J. Cryst. Growth*, vol. 32, pp. 335-349, 1976.
- [24] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, «New one-dimensional conductors: graphite microtubules,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.
- [25] J. Abrahamson, P. G. Wiles, B. Rhodes, «Structure of carbon fibers found on carbon arc anodes,» *Carbon*, vol. 37, pp. 1873-1875, 1999.
- [26] E. G. Gal'pern, I. V. Stankevich, A. L. Christyakov, L. A. Chernozatonskii, A. L. Chistyakov, *JETP Lett. (Pisma Zh. Eksp. Teor.)*, vol. 55, p. 483, 1992.
- [27] W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky, H. Eisenberg, «Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high-polymr acid networks,» *Nature*, vol. 165, pp. 514-517, 1950.
- [28] F. K. Li, W. Zhu, X. Zhang, C. T. Zhao, M. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, p. 1063, 1999.
- [29] P. Calvert, «Nanotube composites-A recipe for strength,» *Nature*, vol. 399, nº 6733, pp. 210-211, 1999.
- [30] R. H. Baughman, C. X. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, «Carbon nanotube actuators,» *Science*, vol. 284, nº 5418, p. 1340–1344, 1999.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [31] W. A. Deheer, A. Chatelain, D. Ugarte , «A carbon nanotube field emission electron source,» *Science*, vol. 270, nº 5239, pp. 1179-1180, 1995.
- [32] A. C. Dillon, M. Yudasaka, M. S. Dresselhaus, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 407, pp. 691-703, 2004.
- [33] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Carbon Nanotubes: advanced topics in sythesis, structure and properties, Springer, 2007.
- [34] C. V. Nguyen, Q. Ye, M. Meyyappan, «Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology,» *Meas. Sci. Technol.*, vol. 16, nº 11, p. 2138–2146, 2005.
- [35] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, «Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets,» *Science*, vol. 309, nº 5738, pp. 1215-1219, 2005.
- [36] C. R. Martin, P. Kohli, «The emerging field of nanotube biotechnology,» *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 2, nº 1, pp. 29-37, 2003.
- [37] G. L. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, «Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production,» *Nature*, vol. 393, nº 6683, pp. 346-349, 1998.
- [38] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, «Logic circuits with carbon nanotube transistors,» *Science*, vol. 294, nº 5545, pp. 1317-1320, 2001.
- [39] J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, «Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, nº 117, p. 7935, 1994.
- [40] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Springer, 2001.
- [41] P. A. Corvillo, «Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de Nanotubos de Carbono de pared única funcionalizados,» Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [42] M. Terrones, «Science and Technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,» *Annual reviews of materials research*, vol. 33, pp. 419-501, 2003.
- [43] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, «Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.
- [44] M. J. O'Connell, Carbon Nanotubes Properties and Applications, Taylor & Francis Group,

2006.

- [45] [En línea]. Available: <http://mural.uv.es/roho/nanotubos.pdf>.
- [46] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adamc, R. Kizek, «Methods for carbon nanotubes synthesis—review,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 15872-15884, 2011.
- [47] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, «Physics of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 33, nº 7, pp. 883-891, 1995.
- [48] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Electronic structure of chiral graphene tubules,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, nº 18, pp. 2204-2206, 1992.
- [49] M. Terrones, H. Terrones, «The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century,» *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.*, vol. 361, nº 1813, pp. 2789-2806, 2003 .
- [50] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X.B. Zhang, G. Tendeloo, J. Landuyt, «A structure model and growth mechanism for multishell carbon nanotubes,» *Science*, vol. 267, pp. 1334-1338, 1995.
- [51] S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, «Growth model for carbon nanotubes,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 3100, 1992.
- [52] R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, V. Kadam, «Carbon nanotubes and its applications: A review,» *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, vol. 2, nº 4, 2009.
- [53] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, «Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 49 , pp. 2581-2602, 2011.
- [54] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier , «Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 49, pp. 2581-2602, 2011.
- [55] Q. Yang, W. Xu, A. Tomita, T. Kyotani, «The Template Synthesis of Double Coaxial Carbon Nanotubes with Nitrogen-Doped and Boron-Doped Multiwalls,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 8956-8957, 2005.
- [56] W. Chen, Doped Nanomaterials and Nanodevices, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007.
- [57] M. Monthieux, Carbon Meta-Nanotubes, Synthesis, Properties and Applications, 2012 : John Wiley & Sons Ltd.
- [58] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. G. Haddon, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, «Defects in carbon nanostructures,» *Science*, vol. 263, pp. 1744-1747, 1994.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [59] M. Baxendale, V. Z. Mordkovitch, S. Yoshimura, «Magnetotransport in bundles of intercalated carbon nanotubes,» *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 2161-2165, 1997.
- [60] V. A. Nalimova, D. E. Sklovsky, G. N. Bondarenko, H. Alvergnat- Gaucher, S. Bonnamy, F. Béguin, «Lithium interaction with carbon nanotubes,» *Synthetic Metals*, vol. 88, pp. 89-93, 1997.
- [61] V. Z. Mordkovitch, «Three types of behaviour of multiwall carbon,» *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 340, p. 775–780, 2000.
- [62] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, «Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen,» *Science*, vol. 266, pp. 1683-1685, 1994.
- [63] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, «New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.
- [64] H. T. Gomes, P. V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo and J. L. Faria, «Carbon Nanotubes and Xerogels as Supports of Well-Dispersed Pt Catalysts for Environmental Applications,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 54, nº 3, p. 175, 2004.
- [65] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, J. M. Romo-Herrera, A. G. Rodríguez, H. Navarro, M. A. Vidal, H. Terrones, M. Terrones, «Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations,» *Chemical Physics Letters*, vol. 453, pp. 55-61, 2008.
- [66] S. Chaisitsak, J. Nukeaw, A. Tuantranont, «Parametric study of atmospheric-pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene–ethanol mist CVD,» *Diamond & Related Materials*, vol. 16, p. 1958–1966, 2007.
- [67] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, «Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes,» *J. Phys Chem B*, vol. 107, p. 3712–3178, 2003.
- [68] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, «Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 3838–3839, 2001.
- [69] M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon, «End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 347, p. 8–12, 2001.
- [70] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, «Fullerene pipes,» *Science*, vol. 280, p. 1253–1256, 1998.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [71] E. Katz, I. Willner, «Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: applications in nanobioelectronics,» *Chem. Phys. Chem.*, vol. 5, pp. 1085-1104, 2004.
- [72] M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, «Dissolution of single-walled carbon nanotubes,» *Adv. Mater.*, vol. 11, p. 834–840, 1999.
- [73] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R.W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, R. C. Haddon, «Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 2525-2528, 2001.
- [74] M. Glerup, J. Steinmetz., D. Samaille, O. Stephan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier, «Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 387, p. 193 , 2004.
- [75] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.-P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications*, Springer, 2006.
- [76] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH, 2004.
- [77] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
- [78] M. Glerup, M.Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, P. Bernier, «Synthesis of highly nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes,» *Chem. Comm.*, vol. 20, pp. 2542-2543, 2003.
- [79] M. Castignolles, «Thesis,» Université Montpellier II, 2004.
- [80] R. Czerw, M. Terrones, J. –C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Ruhle, D. L. Carroll, «Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 1, p. 457, 2001.
- [81] D. Srivastava, M. Menon, C. Dariao, S. Jin, B. Sadanadan, A. M. Rao, «Vacancy-mediated mechanism of nitrogen substitution in carbon nanotubes,» *Phys. Rev. B*, vol. 69, pp. 153414-1-153414-4, 2004.
- [82] R. Droppa Jr., P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez, «Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes,» *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 299, pp. 874-879, 2002.
- [83] X. Ma, E. Wang, W. Zhou, D. Jefferson, J. Chen, S. Deng, N. Xu, J. Yuan, «Polymerized Carbon Nanobells and their Field Emission Properties,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 3105 , 1999.
- [84] D. Goldberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, «Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped nanotube bundles,» *Carbon*, vol. 38, pp.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

2017-2027, 2000.

- [85] K. Suenaga, M. P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L. R. Wallenberg, C. Colliex, J. -E. Sundgren, L. Hultman, «Carbon nitride nanotubulite- densely-packed and well-aligned tubular nanostructures,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 300, pp. 695-700, 1999.
- [86] R. Sen, B. C. Satishkumar., A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J.-P Zhang, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, «B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, p. 671 , 1998.
- [87] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J.P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, «Controlled production of aligned-nanotube bundles,» *Nature*, vol. 388, p. 52 , 1997.
- [88] C. J. Lee, S. C. Lyu, H. W. Kim, J. H. Lee, K. I. Cho, «Synthesis of bamboo-shaped carbon-nitrogen nanotubes using C₂H₂-NH₃-Fe(CO)(5) system,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 115, p. 359, 2002.
- [89] E. G. Wang, «A New Development in Covalently Bonded Carbon Nitride and Related Materials,» *Adv. Mat.*, vol. 11, pp. 1129-1133, 1999.
- [90] K. Suenaga, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, «Radially modulated nitrogen distribution in CN_x nanotubular structures prepared by CVD using Ni phtalocyanine,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 316, pp. 365-372, 2000.
- [91] X. B. Wang, W. P. Hu, Y. Q. Liu, C. F. Long, Y. Xu, S. Q. Zhou, D. Zhu, L. Dai, «Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine,» *Carbon*, vol. 39, pp. 1533-1536, 2001.
- [92] Y. T. Lee, N. S. Kim, S. Y. Bae, J. Park, S.C. Yu, H. Ryu, H. J. Lee , «Growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotubes: control of the nitrogen content over the temperature range 900-1100°C,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, nº 47, pp. 12958-12963, 2003.
- [93] X. Wang, Y.Liu, D. Zhu, L. Zhang, H. Ma, N. Yao, B. Zhang, «Controllable growth, structure, and low field emission of well-aligned CN_x nanotubes,» *J. Phys. Chem.B*, vol. 106, pp. 2186-2190, 2002.
- [94] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J. P.Zhang, A. K. Cheetham, «An efficient route to large arrays of CN_x nanofibres by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 3932-3934, 1999.
- [95] S. Trasobares, O. Stephan, C. Colliex, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, «Compartmentalized CN_x nanotubes: chemistry, morphology, and growth,» *J. Chem. Phys.*, vol. 116, nº 20, pp. 8966-8972, 2002.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [96] M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W. K. Hsu, H. Terrones, Y.Q. Zhu, J. P. Hare, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, M. Rühle, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, «Carbon nitride nanocomposites: Formation of aligned CxNy,» *Adv. Mat.*, vol. 11, p. 655 , 1999.
- [97] M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, M. Rühle, «Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N-2 in CNx nanotubes,» *Chem. Comm.*, vol. 23, pp. 2335-2336, 2000.
- [98] A. G. Kudashov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, Yu. V. Shubin, N. F. Yudanov, L. I. Yudanov, V. S. Danilovich, O. G. Abrosimov, «Influence of Ni-Co Catalyst Composition on Nitrogen Content in Carbon Nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 9048-9053, 2004.
- [99] S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stevenson, «Structure, Composition, and Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes by Selective Nitrogen Doping,» *Carbon*, vol. 44, nº 8, pp. 1429-1437, 2006.
- [100] Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, «Aligned N—doped carbon nanotube bundles prepared via CVD using zeolite substrates,» *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 4502—4508, 2005.
- [101] S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, «N-doped double-walled carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 413, nº 4, pp. 300-305, 2005.
- [102] J. Liu, S. Webster, D.L. Carroll, «Temperature and flow rate of NH3 effects on nitrogen content and doping environments of carbon nanotubes grown by unjection CVD method,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, nº 33, pp. 15769-15774, 2005.
- [103] J. Liu, S. Webster, D.L. Carroll, «Highly aligned coiled nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by injection-assisted chemical vapor deposition,» *Appl. Phys. Chem.*, vol. 88, nº 21, pp. 213119-213119-3, 2006.
- [104] V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, *Chemistry of Carbon Nanotubes*, American Scientific Publishers, 2007.
- [105] A. K. Geim, K. S. Novoselov, «The rise of graphene,» *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 183–191 , 2007.
- [106] T. Enoki, S. Fujii, K. Takai, «Zigzag and armchair edges in graphene,» *Carbon*, vol. 50, nº 9, p. 3141–3145, 2012.
- [107] M.S. Dresselhaus; G. Dresselhaus, «Intercalation compounds of graphite,» *Advances in Physics*, vol. 30, pp. 139-326, 1981.
- [108] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,» *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [109] W. Choi, J. Lee, Graphene Synthesis and Applications, CRC Press, 2012.
- [110] C. Lee, X. D. Wei, J. M. Kysar, J. Hone, «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,» *Science*, vol. 321 , pp. 385-388, 2008.
- [111] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, A. Geim, «Room-temperature quantum Hall effect in graphene,» *Science*, vol. 315, p. 1379 , 2007.
- [112] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M.R. Peres, A. K. Geim, «Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,» *Science*, vol. 320, nº 5881, p. 1308, 2008.
- [113] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris, «100-GHz transistors from water-scale epitaxial graphene,» *Science* , vol. 327, p. 662, 2010.
- [114] D. Teweldebrhan, A. A. Balandin, «Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation,» *Applied Physics Letters*, vol. 94 , nº 1, pp. 013101-013101-3, 2009.
- [115] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, «Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, nº 15, p. 151911–151913, 2008.
- [116] X. Wang, L. J. Zhi, K. Mullen, «Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells,» *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 323-327, 2008.
- [117] P. V. Kamat, «Graphene-based nanoassemblies for energy conversion,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 242-251, 2010.
- [118] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay, J. Liu, «Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-Ion insertion,» *ACS Nano*, vol. 3, pp. 907-914, 2009.
- [119] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, «Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,» *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 652–655, 2007.
- [120] S. Ganguli, A. K. Roy, D. P. Anderson, «Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites,» *Carbon* , vol. 46 , nº 5, p. 806–817, 2008 .
- [121] X. Wang, L. Zhi, K. Muellen, «Transparent Conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells,» *Nano Letters*, vol. 8, pp. 323-327, 2008.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [122] Y. H. Ng, I. V. Lightcap, K. Goodwin, M. Matsumura, P. V. Kamat, «To what extent do graphene scaffolds improve the photovoltaic and photocatalytic response of TiO₂ nanostructured films?», *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 2222-2227, 2010.
- [123] H. Zhang, X. J. Lv, Y. M. Li, Y. Wang, J. H. Li, «P25-graphene composite as a high performance photocatalyst», *ACS Nano*, vol. 4, pp. 380-386, 2010.
- [124] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, «Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons», *Nature*, vol. 458, pp. 872-877, 2009.
- [125] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, «Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors», *Science*, vol. 319, p. 1229-1232, 2008.
- [126] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, «Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 206803, 2008.
- [127] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, «Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons», *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 8271-8282, 1999.
- [128] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Mullen, R. Fasel, «Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons», *Nature*, vol. 466, nº 7305, pp. 470-473, 2010.
- [129] Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, «Half-metallic graphene nanoribbons», *Nature*, vol. 444, nº 7117, pp. 347-349, 2006.
- [130] Y. L. Lee, Y. W. Lee, «Ground state of graphite ribbons with zigzag edges», *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 245402-1-245402-6, 2002.
- [131] Y. Miyamoto, K. Nakada, M. Fujita, «First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons», *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 9858-9861, 1999.
- [132] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, «Energy gaps in graphene nanoribbons», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, pp. 216803-1-216803-4, 2006.
- [133] M. Ezawa, «Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons», *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 045432-1-045432-8, 2006.
- [134] L. Y. Jiao, L. Zhang, X. R. Wang, G. Diankov, H. J. Dai, «Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes», *Nature*, vol. 458, nº 7240, pp. 877-880, 2009.
- [135] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, «Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 206805, 2007.

Capítulo 1.1. Introducción a los nanomateriales de carbono

- [136] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, «Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene nanoribbons,» *NanoLett.*, vol. 8, pp. 2773-2778, 2008.
- [137] Z. Wang, H. Hu, H. Zeng, «The Electronic Properties of Graphene Nanoribbons with Boron/Nitrogen Codoping,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, nº 24, p. 243110–243112, 2010.
- [138] T. Kato, R. Hatakeyama, T. Kaneko, «Direct Growth of Graphene and Graphene Nanoribbon on an Insulating Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD,» *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes*, pp. 37-52, 2015.
- [139] A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-Lopez, D. Ramirez-Gonzalez, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantu, «Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 9, nº 4, pp. 1527-1533, 2009.
- [140] A. L. Elías, A. R. Botello-Méndez, D. Meneses-Rodríguez, V. J. González, D. Ramirez-Gonzalez, L. Ci, E. Muñoz-Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, «Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels,» *NanoLett.*, vol. 10, nº 2, pp. 366-372, 2010.
- [141] T. B. Martins, R. H. Miwa, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, «Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, pp. 196803-1–196803-4, 2007.
- [142] B. Huang, Q. M. Yan, G. Zhou, J. Wu, B. L. Gu, W. H. Duan, «Making a field effect transistor on a single graphene nanoribbon by selective doping,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 253122-1–253122-3, 2007.

1.2.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono

Hasta el momento tanto SWCNTs como MWCNTs son sintetizados principalmente por tres técnicas:

- Arco Eléctrico-Descarga [1, 2]
- Ablación Laser [3]
- Deposición Química de vapor desde hidrocarburos (CVD, por sus siglas en ingles) [4, 5], también conocido como crecimiento catalítico.

El arco eléctrico-descarga fue el primero empleado por Bacon para sintetizar nanotubos de carbono en los años sesenta. Posteriormente en 1993 Iijima y Ichihashi, [6] y Bethune [7] sintetizaron nanotubos mediante el uso de catalizadores metálicos con este método.

Posteriormente, Smalley [8] sintetizó nanotubos alineados por ablación láser y, finalmente, por descomposición química de vapor, empleada por primera vez en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich [9] y posteriormente por otros investigadores. [10, 11, 12, 13, 14]

De todos estos métodos el de arco descarga y el de deposición de química de vapor son los más ampliamente usados hasta nuestros días para la síntesis de los nanotubos de carbono.

Sin embargo, también existen otras técnicas menos usadas como:

- Crecimiento catalítico en fase gaseosa de monóxido de carbono [15];
- Electrólisis, que consiste en un proceso en fase líquida. [16, 17]

La dificultad de control en la síntesis de los nanotubos y el elevado precio del aparato de reacción o del material del catalizador pueden ser algunas de las razones por las cuales estas técnicas no sean tan usadas.

A pesar de todos estos esfuerzos, aún falta ahondar en esta investigación para poder producir nanotubos de carbono con propiedades homogéneas y bien determinadas, en grandes cantidades y con bajo coste.

En esta Tesis se hará énfasis en el método de CVD que es la técnica empleada para sintetizar nanotubos de carbono.

Deposición Química de Vapor (CVD)

La deposición química de vapor, más conocida como CVD por sus siglas en inglés o pirolisis de carbono, es el método más popular para la producción de nanotubos de carbono, debido a las ventajas que proporciona, la cuales se mencionarán a finales de esta sección.

El CVD (Figura 1.2.3) consiste en la descomposición térmica de hidrocarburos con un catalizador metálico en una atmósfera inerte, donde para dicha deposición se puede mencionar dos submétodos dentro de esta técnica: CVD térmico y el CVD catalítico [18].

Esta técnica no es nueva y tiene como antecedentes la producción de filamentos de carbono en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich [9]. Estos sintetizaron dichos filamentos con un diámetro de 50-100 nm usando monóxido de carbono con un catalizador de hierro. Tesner y Echeistova [19], obtuvieron estos filamentos sobre partículas de negro de humo expuestos a atmósferas de metano, benceno o ciclohexano. En 1953 el grupo de Davis [11] sintetizó nanofibras de carbono con una reacción consistente en CO y Fe₂O₄. Hallazgos similares fueron reportados por Hofer [12], Walker [10], Baird [13] y posteriormente en 1970 por Baker y Endo [20, 21, 22].

En sí la síntesis por deposición química de vapor consiste en pasar un hidrocarburo en fase vapor o líquido (por ejemplo, metano, etano [23], benceno, acetileno [23], naftaleno, etileno [24], xileno [25, 26], eventualmente su mezcla [27], isobutano [28], etanol [29, 30]) durante 15-60 min a través de un horno tubular de alta temperatura (600-1200 °C) para descomponer el hidrocarburo. En algunas ocasiones también se usan catalizadores como Co [31], Ni [32, 33], Fe [34, 35, 36], Pt [37], y Pd [38], cuya función es la descomposición de la fuente de carbono y su nucleación para la formación de nanotubos de carbono. En este tipo de síntesis se pueden usar sustratos para la deposición de nanotubos de carbono alineados como por ejemplo: Ni, Si, SiO₂, Cu, Cu/Ti/Si, silicio, acero inoxidable o vidrio, y rara vez de CaCO₃, grafito, papel de aluminio, tungsteno [39]o incluso sílice mesoporosa; estos sustratos se pueden colocar en la zona caliente de la horno para catalizar el crecimiento de CNTs.

En el caso de usar un hidrocarburo líquido (benceno, alcohol, tolueno, etc.), la mezcla conteniendo el catalizador (generalmente compuestos de metales de transición como el ferroceno u otros compuestos de Co o Ni [40]) se calienta en un matraz

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

empleando ultrasonidos para gasificarla y un gas inerte que arrastra el hidrocarburo ya convertido en vapor al horno tubular de cuarzo donde se realiza la síntesis.

Después de enfriar el sistema a temperatura ambiente, los nanotubos resultantes se recogen ya sea raspando las paredes del tubo, o tomando el sustrato usado para crecer los nanotubos de carbono.

No obstante, por esta técnica no solo se producen nanotubos de carbono sino fullerenos y otras nanoestructuras tipo sp^2 .

Existen variantes de la técnica de CVD como: CVD mejorado con plasma, mejorado con microondas y mejorado con radiofrecuencia.

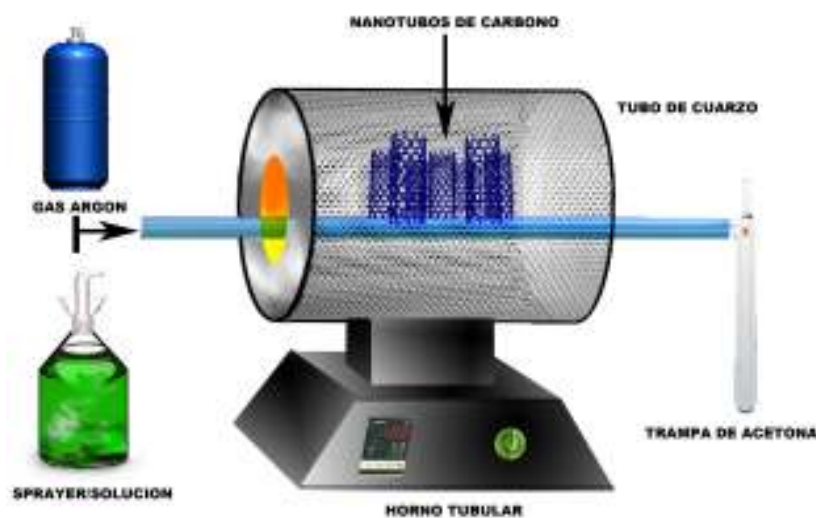


Figura 1.2.3. Representación gráfica de la técnica de deposición química de vapor.

Para este tipo de síntesis se han propuesto dos principales mecanismos de crecimiento de estas estructuras:

- 1) Crecimiento en la punta: la partícula catalítica se mueve hacia arriba debido a la saturación de átomos de carbono con un alto gradiente de temperatura, en donde el carbono se tiende a precipitar [20].
- 2) Crecimiento en las raíces: al contrario que en el primer caso, la partícula catalítica se fija sobre un sustrato mientras que los átomos de carbono se mueven hacia arriba [41, 42].

Finalmente entre las principales características de esta técnica encontramos:

- Un rendimiento del 20 al 100%.
- Posibilidad de obtención de nanotubos largos variando el tiempo de síntesis [43] o incluso alineados verticalmente sobre un sustrato.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- Fácil de usar y escalable industrialmente, permitiendo la producción de nanoestructuras de carbono en gran escala a bajo costo [44] .
- No obstante la principal desventaja es que los nanotubos sintetizados por esta técnica tienen más defectos, lo que conlleva a una menor resistencia de tracción que los producidos por ablación láser o arco descarga que cuentan con menos defectos.

Resumen comparativo de las principales técnicas de síntesis de CNTs

A continuación se describe en la tabla 1.2.1 una comparativa de los tres principales métodos de síntesis de Nanotubos de carbono anteriormente expuestos:

Método de Síntesis	Arco Eléctrico	Ablación Láser	Deposición Química de Carbono
Principio	Los átomos de carbono se generan en T3000 ° C entre dos barras de grafito, mediante la evaporación de grafito ante la presencia de un gas inerte Los nanotubos se forman en presencia de partículas de catalizador metálico adecuado (Fe, Co o Ni)	Generación de carbono atómico a T 3000 ° C a través de la irradiación con láser de grafito, que contiene partículas de catalizador apropiado (Fe, Co, Ni) o, es seguido por la formación de nanotubos.	La descomposición de una fuente de hidrocarburo gaseoso (por ejemplo, un alcano o CO) es catalizada por nanopartículas metálicas (Co o Fe). Las partículas se preparan por pirólisis de precursores adecuados (por ejemplo, [Fe (CO) ₅] en 1000 a 1100 ° C bajo alta presión.
Diámetro promedio de los nanotubos	1.3-1.4nm	1.4nm	1 nm
Tasa máxima de producción	120g/día	50g/día	50kg/día

Temperatura de Operación	>3000°C	>3000°C	<1800°C
Presión Operativa	50-7000 Torr generalmente en vacío	200-750 Torr generalmente en vacío	760-7000 Torr
Ventajas	Buena calidad de CNTs	Buena calidad de CNTs	Fácilmente escalable, síntesis sobre sustrato es posible
Desventajas	Dificultad de escalabilidad	Dificultad de escalabilidad, coste	Calidad de los CNTs no es tan buena

Tabla 1.2.1. Comparación de las técnicas establecidas para la síntesis de CNT [45].

En resumen de los tres principales métodos de producción de nanotubos de carbono, podemos decir que el arco-descarga y la ablación con láser producen nanotubos de alta calidad y casi perfectos, sin embargo se producen también impurezas como partículas de catalizador, carbono amorfo y fullerenos no tubulares. Por lo tanto, se requieren etapas de purificación posteriores para separar los tubos.

Por su parte, el proceso de CVD produce nanotubos con menos impurezas en cuanto al material de síntesis y puede ser escalable por lo que es el método con mayor potencial para producir una gran cantidad de nanotubos de carbono.

1.2.2 Introducción a los métodos de síntesis de grafeno

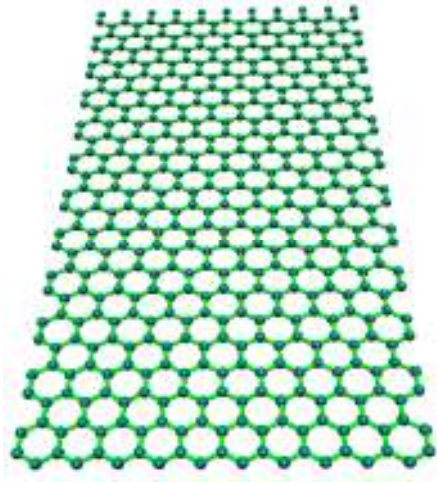


Figura 1.2.4. Nanoribbons o nanocintas de grafeno, las cuales presentan estructuras alargadas, con bordes tipo zigzag o armchair.

El grafeno fue establecido teóricamente en 1940 [46] ya que se creía que era termodinámicamente inestable bajo condiciones ambientales [47, 48]. Posteriormente Boehm en 1962 separó laminillas delgadas de carbono por calentamiento y reducción química del óxido de grafito [49], y en el 2001, se realizaron tratamientos térmicos a 1600 °C de nanopartículas de diamante sobre HOPG [50].

En 2004 el grafeno de una sola lámina fue descubierto por Geim en la Universidad de Manchester, quién logró identificar las capas individuales del grafeno en un sencillo experimento [51] de exfoliación micromecánica colocando cintas adhesivas sobre HOPG comercial. Dado el bajísimo rendimiento de este proceso, la obtención de grafeno puro y altamente ordenado ha sido un reto [52].

Con el fin de superar este inconveniente, se han reportado en la literatura [53, 54, 55, 56] varios métodos de síntesis del grafeno:

- Deposición Química de vapor
- Apertura de Nanotubos de Carbono
- Síntesis química a partir de grafito

Deposición Química de Vapor

El grafeno ya sea de una o pocas capas ha sido sintetizada por deposición química de vapor (CVD) [55, 56, 57] en una atmósfera de gases que contengan carbono sobre una superficie de metal catalítico. La primera síntesis por CVD de una sola capa de grafito fue realizada por Hagstrom [58], aunque la precipitación de grafeno sobre metales ha sido reportada por diferentes grupos de investigación durante más de 30 años [59]. Entre los sustratos utilizados para la deposición de grafeno se han empleado: Ru (0001) [60], Ru (111) [60], SiC [61], Ni [57], Fe [62], Pt, Pd y Co [63]. En 2009 Li [64] informó de la síntesis de grandes hojas de grafeno sobre Cu siendo este sustrato el más utilizado en la actualidad.

Sin embargo, debido al uso de sustratos conductores apareció el problema de evaluar sus propiedades eléctricas in situ. Por ello, se idearon distintos métodos para la transferencia de grafeno a un sustrato aislante [64, 65], por ejemplo mediante el uso de PMMA, en donde la lámina de metal (Ni o Cu) donde se sintetizó el grafeno es removida mediante su disolución [66, 67]. Pese a esto, aún se sigue mejorando esta técnica ya que el proceso de transferencia afecta la integridad del grafeno, ocasionando la aparición de defectos tales como arrugas e impurezas, entre otros, que en ocasiones son difíciles de controlar [68].

Por otra parte, también se han sintetizado nanoribbons de grafeno mediante el uso de CVD, que son estructuras similares al grafeno con un área menor. Respecto a estas estructuras se sintetizaron por primera vez en 1990 por Murayama y Maeda [69], obteniéndose de esta manera filamentos típicos con forma de cinta de 10 μm largo, con un ancho que va en el rango de 0,1-0,7 μm y un espesor de 10-200 nm. Dichas estructuras al realizárseles un tratamiento térmico a 2800 $^{\circ}\text{C}$ dieron como resultado la formación de nanoribbons abiertos con capas de grafíticas.

Además de este trabajo, posteriormente se sintetizaron nanoribbons de carbono mediante CVD sin la necesidad de un tratamiento térmico posterior [70], mediante el uso de una solución de ferroceno, etanol y tiofeno, obteniéndose nanoribbons de 20 micrómetros de largo, 300nm de ancho y con un espesor < 15 nm.

Apertura de Nanotubos de Carbono

Además de lo anteriormente mencionado, los nanoribbons de carbono también pueden ser sintetizados por el colapso y des-enrollamiento de nanotubos de carbono de gran diámetro [71, 72, 73], apareciendo la primera síntesis por este método en 2009 [74].

Generalmente, estos métodos implican el manejo de fuertes oxidantes (H_2SO_4 - KMnO_4 [75]) que dañan las paredes laterales de los nanotubos de carbono y ayudan a su colapso. Otros métodos reportados son: sonicación de nanotubos ligeramente oxidados [76], hidrogenación de nanotubos [77], exfoliación de grafito expandible comercial [64] y reacción de Suzuki – Miyaura [78], intercalación de litio en amoníaco líquido [74], grabado en plasma [79], mediante el uso de partículas catalíticas que sirven como nanotijeras [80], siendo este método capaz de cortar capas de grafeno en forma zigzag o armchair [81, 82], por el paso de una alta corriente eléctrica en los nanotubos en la cámara de un microscopio [83], y mediante el uso de alta presión [84].

En sí, estos métodos ofrecen la posibilidad de controlar las longitudes, anchuras y tipo de terminaciones (zigzag o armchair) en las estructuras de los nanoribbons resultantes e incluso la posibilidad del dopaje de nanoribbons, partiendo de nanotubos dopados. Además de estas ventajas, este método cuenta con ciertos inconvenientes como la formación de arrugas y el entrelazamiento de los nanoribbons, por lo que aún se está investigando para mejorar dichos aspectos.

Síntesis Química a partir del grafito

En este tipo de síntesis primordialmente se parte del grafito, el cual posteriormente es expandido para así de esta manera obtener el grafeno. Este puede ser preparado ya sea por fase líquida con NMP [85, 86], con ácido 1, 3, 6, 8-pirenotetrasulfónico y D_2O [87], por la exfoliación micro-mecánica de grafito pirolítico altamente ordenado [51], por oxidación mediante la reducción del grafito y tratamiento térmico.

En cuanto a la síntesis química a partir de grafito ésta se basa en la reducción del grafeno oxidado (GO) [54, 55, 56] a partir del óxido de grafito, el cual a su vez fue sintetizado por primera vez en 1840 por Schafhaeutil [88] y en 1859 por Brodie [89]. A partir de la aparición del grafeno ha resurgido el interés en este óxido, considerándose

como el material precursor del grafeno, y por el método ya que permite obtener una producción rentable, económica, de alto volumen, escalable, con gran rendimiento y de gran facilidad de modificación química para la obtención de los materiales basados en el grafeno.

El óxido de grafito tiene una estructura similar al grafito. Consiste en láminas grafénicas con una alta cantidad de grupos oxigenados, lo que le proporciona su carácter hidrofílico. Estos grupos aumentan la distancia interplanar en comparación con la del grafito, con lo que estas capas oxidadas pueden ser exfoliadas mecánica o térmicamente eliminando de esta manera los grupos funcionales y recuperando la estructura conjugada del grafeno.

Sin embargo, la existencia de grupos funcionales residuales y defectos [90, 91] en esta síntesis, ventajosos en algunas ocasiones para las aplicaciones electroquímicas [92] alteran drásticamente la estructura laminar grafitica de carbono. Por lo tanto, no es apropiado referirse al material resultante de este método simplemente como grafeno ya que sus propiedades son sustancialmente diferentes. Por ello, en algunos informes se le llama CMG [56], mientras que si las hojas exfoliadas contienen sólo una o pocas capas de átomos de carbono se denomina óxido de grafeno (GO).

Otros nombres para referirse a este material han sido: RGO, grafeno funcionalizado, grafeno modificado químicamente, grafeno químicamente convertido o grafeno reducido [93] todos estos nombres son debidos a que generalmente son considerados como una clase de derivados del grafeno, de los cuales existen muchos artículos sobre los métodos de síntesis [94, 95, 96] y sus propiedades físicas [97, 98] y químicas [99, 100, 101] .

En cuanto a la estructura de este derivado del grafeno (se muestra en la Figura 1.2.5), se ha propuesto como una red regular [102], en donde el plano de carbono está decorado con grupos hidroxilo y epoxi [103, 104] además de contar también con grupos carbonilo como ácidos carboxílicos a lo largo del borde de la hoja, así como con lactoles, ésteres y alcoholes en la superficie [105].

Actualmente, para la síntesis de grafeno oxidado, se usa principalmente el método propuesto por Hummers y Offeman [106] en 1958, aunque también se han propuesto modificaciones de este método [107, 108] nombrándose como métodos modificados de Hummers. No obstante, debido a los defectos en la estructura grafitica y a que los grupos oxigenados modifican la estructura electrónica, la conductividad del óxido de grafeno es muy baja pues su conductividad se basa principalmente en el conjugado de la

red grafitica [109]; por ello, suele ser necesaria una etapa posterior de reducción para recuperar la conductividad eléctrica y otras propiedades de grafeno.

Esta reducción puede llevarse a cabo mediante el uso de agentes reductores químicos tales como la hidroquinona, dimetilhidracina, hidrato de hidracina [110], hidracina en estado coloidal [111], o bien mediante reducción electroquímica [112], reducción térmica [113], reducción al 55% en HI [114], reducción fotocatalítica [115], bajo irradiaciones de microondas en una solución acuosa de amoníaco [116], reducción en NaBH_4 [117], tratamientos térmicos [118], entre otros [105].

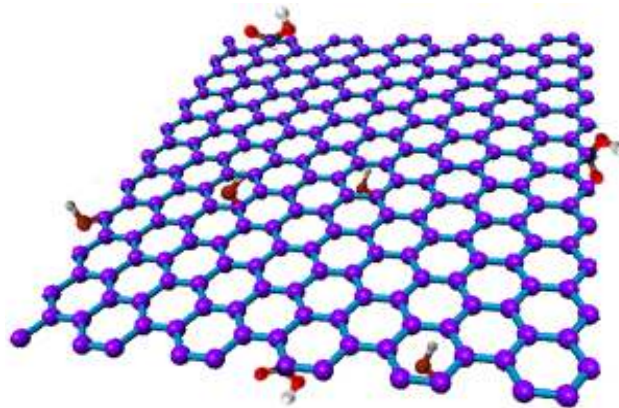


Figura 1.2.5. Estructura del grafeno oxidado, donde se observa la incorporación de grupos carboxílicos y carbonilos en su estructura superficial.

Plasma generado por Microondas

En cuanto a esta técnica las hojas de grafeno se crean a través del vapor de un alcohol directamente en una atmósfera generalmente de argón a alta presión creando un plasma generado por microondas [119], siendo este el primer y único proceso que puede sintetizar grafeno de alta calidad en un solo paso, sin el uso de sustratos o de grafito [119], cuyas hojas no presentan grupos oxigenados, exhibiendo una estructura altamente ordenada [120].

1.2.3 Referencias

- [1] J. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, R., J.E. Fisher, J.E., «Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique.,» vol. 388, nº 756–758, 1997.
- [2] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, «Large-scale synthesis of carbon nanotubes.,» *Nature*, vol. 358, pp. 220-222, 1992.
- [3] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez Macias, «Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization,» *Appl.Phys. A*, vol. 67, nº 1, pp. 29-37, 1998.
- [4] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, «Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers,» *Carbon*, vol. 33, nº 7, pp. 873-881, 1995.
- [5] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.H.Wang, «Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot.,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 1086-1088, 1999.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,» *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [7] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy R, J. Vasquez, «Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, vol. 363, nº 605-606, 1993.
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomane'k, J.E. Fischer, R.E. Smalley, «Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes,» *Science*, vol. 273, nº 5274, pp. 483-487, 1996.
- [9] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zh. Fizich. Khim.*, vol. 26, p. 88, 1952.
- [10] P. L. Walker Jr., J. F. Rakszawski, G.R.Imperial, «Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed,» *J. Phys. Chem.*, vol. 63, nº 2, p. 133, 1959.
- [11] W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby, «An unusual form of carbon,» *Nature*, vol. 171, p. 756, 1953.
- [12] L. J. E. Hofer, E. Sterling, J. T. McCartney, «Structure of the carbon deposited from carbon monoxide on iron, cobalt and nicke,» *J. Phys. Chem.*, vol. 59, pp. 1153-1155, 1955.
- [13] T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant, «Structure of Fibrous Carbon,» *Nature*, vol. 233, pp. 329-330, 1971.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- [14] T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant, «Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis — reactions at 700 °C,» *Carbon*, vol. 12, p. 591, 1974.
- [15] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Fohmnd, D. T. Colbert, K. A. Smith, «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide.,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, pp. 91-97, 1999.
- [16] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, P. J. F. Harris, «Condensed-phase nanotubes,» *Nature*, vol. 377, p. 687, 1995.
- [17] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, «Aligned CN_x nanotubes by pyrolysis of ferrocene under NH₃ atmosphere,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 262, pp. 161-166, 1996.
- [18] M.I. Kumar, Y. Ando, «Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 3739-3758, 2010.
- [19] P. A. Tesner, A. I. Echeistova, D. Akad, *Nauk USSR*, vol. 87, p. 1029, 1952.
- [20] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, «Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene,» *J. Catalysis*, vol. 26, nº 1, pp. 51-62, 1972.
- [21] R.T. K. Baker, R. J. Waite, «Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron,» *J. Catalysis*, vol. 37, pp. 101-105, 1975.
- [22] T. Koyama, M. Endo, Y. Onuma, «Carbon fibers obtained bythermal descomposition of vaporized hydrocarbon,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 11, pp. 445-449, 1972.
- [23] T. Tomie, S. Inoue, M. Kohno, Y. Matsumura, «Prospective growth region for chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube on C-H-O ternary diagram,» *Diamond Relat. Mater.*, vol. 19, nº 11, pp. 1401-1404, 2010.
- [24] U. Narkiewicz, M. Podsiadly, R. Jedrzejewski, I. Pelech, «Catalytic decomposition of hydrocarbons on cobalt, nickel and iron catalysts to obtain carbon nanomaterials,» *Appl. Catal.A*, vol. 384, pp. 27-35, 2010.
- [25] Y. Shirazi, M. A. Tofighy, T. Mohammadi, A. Pak, «Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: Purification and Functionalization,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, nº 16, pp. 7359-7367, 2011.
- [26] G. Atthipalli, R. Epur, P. N. Kumta, M. J. Yang, J. K. Lee, J. L. Gray, «Nickel catalyst-assisted vertical growth of dense carbon nanotube forests on bulk copper,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 3534-3538, 2011.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- [27] H. Li, D. L. He, T. H. Li, M. Genestoux, J. B. Bai, «Chemical kinetics of,» *Carbon*, vol. 48, nº 15, pp. 4330-4342, 2010.
- [28] S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, M. Lanza, A. Pistone, C. Milone, «Calibration of reaction parameters for the improvement of thermal stability and crystalline quality of multi-walled carbon nanotubes,» *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 783-792, 2010.
- [29] B. Hou, R. Xiang, T. Inoue, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, A. Miyoshi, S. Maruyama, «Decomposition of ethanol and dimethyl ether during chemical vapour deposition synthesis of single-walled carbon nanotubes,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, nº 6, p. 4, 2011.
- [30] Z. Yong, L. Fang, Z. Zhi-hua, «Synthesis of heterostructured helical carbon nanotubes by iron-catalyzed ethanol decomposition,» *Micron*, vol. 42, nº 6, pp. 547-552, 2011.
- [31] Y. Zhao, D. Huang, Y. Saito, «A temperature window for ethanol chemical vapor deposition of a carbon nanotube array catalyzed by Co particles,» *Nanotechnology*, vol. 18, p. 445608, 2007.
- [32] S. Takenaka, M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, K. Otsuka, «Formation of carbon nanofibers and carbon nanotubes through methane decomposition over supported cobalt catalysts,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, nº 31, pp. 11464-11472, 2004.
- [33] H. Wang, R. Terry, K. Baker, «Decomposition of Methane over a Ni-Cu-MgO Catalyst to Produce Hydrogen and Carbon Nanofibers,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, nº 52, pp. 20273-20277, 2004.
- [34] Y. T. Lee, J. Park, Y. S. Choi, H. Ryu, H. J. Lee, «Temperature-Dependent Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes in the Range 800-1100C.,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 7614-7618, 2002.
- [35] G. Zou, D. Zhang, C. Dong, H. Li, K. Xiong, L. Fei, Y. Qian, «Carbon nanofibers: synthesis, characterization, and electrochemical properties,» *Carbon*, vol. 44, nº 5, pp. 828-832, 2006.
- [36] R. Zheng, Y. Zhao, H. Liu, C. Liang, G. Cheng, «Preparation, characterization and growth mechanism of platelet fibers,» *Carbon*, vol. 44, pp. 742-746, 2006.
- [37] H. Kondo, N. Fukuoka, T. Maruyama, «Low Temperature Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Pt Catalysts under Low Ethanol Pressure by Alcohol Gas Source Method,» *Journal of Nanotechnology*, vol. 5, 2012.
- [38] Y.M. Wong, S. Wei, W.P. Kang, J.L. Davidson, W. Hofmeister, J.H. Huang, Y. Cui, «Carbon nanotubes field emission devices grown by thermal CVD with palladium as catalysts,» *Diamond and Related Materials*, vol. 13, nº 11-12, 2004.
- [39] A. S. Afolabi, A. S. Abdulkareem, S. D. Mhlanga and S. E. Iyuke, «Synthesis and

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

purification of bimetallic catalysed carbon nanotubes in a horizontal CVD reactor,» *J. Exp. Nanosci.*, vol. 6, nº 3, p. 248–262, 2011.

- [40] O. Lee, J. Jung, S. Doo, S. S. Kim, T. H. Noh, K. I. Kim, Y. S. Lim,, *Met. Mater. Int.*, vol. 16, pp. 663-667, 2010.
- [41] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, J. Robertson, «In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation,» *Nano Lett.*, vol. 7, nº 3, pp. 602-608, 2007.
- [42] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, «Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene,» *J. Catal.*, vol. 30, nº 1, pp. 86-95, 1973.
- [43] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, J.M. Romo-Herrera, A.G. Rodríguez, H. Navarro, M. A. Vidal, H. Terrones, M. Terrones, «Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 453, nº 1-3, pp. 55-56, 2008.
- [44] Y. Zhang, X. Sun, «Synthesis of Carbon Nanofibers and Foam by Catalytic Chemical Vapor Deposition Using a Water-Soluble Alkali Salt Catalyst,» *Adv. Mater.*, vol. 19, nº 7, pp. 961-964, 2007.
- [45] C. H. See, A. T. Harris, «A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition.,» *Ing. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 997-1012, 2007.
- [46] P. R. Wallace, «The band theory of graphite,» *Phys Rev.*, vol. 71, nº 9, pp. 622-634, 1947.
- [47] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical physics*, Oxford: Pergamon Press, 1980.
- [48] N. D. Mermin, «Crystalline order in two dimensions,» *Phys Rev*, vol. 176, pp. 250-254, 1968.
- [49] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, «Surface properties of extremely thin graphite lamellae.,» *In: proceedings of the fifth conference on carbon*, p. 73, 1962.
- [50] A.M. Affoune, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, «Experimental evidence of a single nano-graphene,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 348, nº 1, pp. 17-20, 2001.
- [51] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, «Electric field effect in atomically thin carbon films,» *Science*, pp. 666-669, 2004.
- [52] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y.I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J. C. Charlier, H. Terrones, «Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis,

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

defects and applications,» *Nano Today*, vol. 5, pp. 351-372, 2010.

- [53] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide,» *Chem Soc Rev*, vol. 39, nº 1, pp. 228-240, 2010.
- [54] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, «Synthesis of graphene and its applications: a review,» *Crit Rev Sol State Mater Sci*, vol. 35, pp. 52-71, 2010.
- [55] T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, «Recent advanced in graphene based polymer composites,» *Prog Polym Sci*, vol. 35, pp. 1350-1375, 2010.
- [56] S. Park, R. S. Ruoff, «Chemical methods for the production of graphenes,» *Nat Nanotechnol*, vol. 4, pp. 217-224, 2009.
- [57] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, «Largescale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,» *Nature*, vol. 457, nº 7230, pp. 706-710, 2009.
- [58] S. Hagstrom, H.B. Lyon, G.A. Somorjai, «Surface Structures on the Clean Platinum (100) Surface,» *Phys Rev Lett*, vol. 15, nº 11, pp. 491-493, 1965.
- [59] J. Vaari, J. Lahtinen, P. Hautojarvi, «The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001),» *Catal. Lett.*, vol. 44, nº 1-2, pp. 43-49, 1997.
- [60] P. W. Sutter, «Epitaxial graphene on ruthenium,» *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 406–411, 2008.
- [61] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, «Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene,» *Science*, vol. 312, pp. 1191-1196, 2006.
- [62] H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, H. Viefhaus, «Equilibrium surface segregation of dissolved nonmetal atoms on iron(100) faces,» *Surf Sci*, vol. 63, nº 25, pp. 377-389, 1977.
- [63] J. C. Hamilton, J. M. Blakely, «Surface Carbon Segregation in Dilute Alloys of Pt, Pd and Co,» *Surf Sci*, vol. 91, p. 119, 1980.
- [64] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, «Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,» *Science*, vol. 324, pp. 1312-1314, 2009.
- [65] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S. S. Pei, «Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators,» *Appl Phys Lett*, vol. 93, nº 11, p. 113103, 2008.
- [66] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M.S. Dresselhaus, J.A. Schaefer, J. Kong, «Growth of large-area single-and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces,» *Nano Res.*, vol. 2, nº 6, pp. 509-516, 2009.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- [67] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, «Growth of graphene from solid carbon sources,» *Nature*, vol. 468, pp. 549-552, 2010.
- [68] Y. Zhang, L. Gomez, F. N. Ishikawa, A. Madaria, K. Ryu, C. Wang, A. Badmaev, C. Zhou, «Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition,» *Phys Chem Lett*, vol. 1, nº 20, pp. 3101-3107, 2010.
- [69] H. Murayama, T. Maeda, «A novel form of filamentous graphite,» *Nature*, vol. 345, pp. 791-793, 1990.
- [70] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, «Bulk Production of a New Form of sp² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons,» *Nano Lett.*, vol. 8, nº 9, pp. 2773-2778, 2008.
- [71] Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Gao, S. Lian, L. Xu, «Controllable fabrication of carbon nanotube and nanobelt with a polyoxometalate-assisted mild hydrothermal process,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, nº 18, pp. 6534-6535, 2005.
- [72] N.G. Chopra, L.X. Benedict, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, «Fully Collapsed Carbon Nanotubes,» *Nature*, vol. 377, p. 135, 1995.
- [73] M. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,» *Science*, vol. 287, nº 5453, pp. 637-640, 2000.
- [74] A.G. Cano-Marquez, F.J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C.G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-López, D. Ramirez-Gonzalez, D.A. Cullen, D.J. Smith, M. Terrones, Y.I. Vega-Cantu, «Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 9, nº 4, pp. 1527-1533, 2009.
- [75] A.L. Higginbotham, D.V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J.M. Tour, «Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 4, pp. 2059-2069, 2010.
- [76] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, «Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons,» *Nat. Nanotech.*, vol. 5, pp. 321-325, 2011.
- [77] A. V. Talyzin, «Hydrogenation, Purification, and unzipping of carbon nanotubes by reaction with molecular hydrogen: road to graphane nanoribbons,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 5132-5140, 2011.
- [78] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Rader, K. Mullen, «Two-dimensional graphene nanoribbons,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, nº 13, pp. 4216-4217, 2008.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- [79] S. Trasobares, C. Ewels, J. Birrell, O. Stephan, B. Wei, J. Carlisle, D. Miller, P. Koblinski, P. Ajayan, «Carbon Nanotubes With Graphitic Wings,» *Adv. Mater.*, vol. 16, nº 7, pp. 610-613, 2004.
- [80] A.L. Elias, A.R. Botello-Mendez, D. Meneses-Rodriguez, V.J. Gonzalez, D. Ramirez-Gonzalez, L. Ci, E. Muñoz-Sandoval, P.M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, «Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels,» *Nano Lett.*, vol. 10, nº 2, pp. 366-372, 2010.
- [81] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. Kelly, B. Yakobson, P. Ajayan, «Controlled nanocutting of graphene,» *Nano Res.*, vol. 1, pp. 116-122, 2008.
- [82] S.S. Datta, D.R. Strachan, S.M. Khamis, A.T.C. Johnson, «Crystallographic etching of few-layer graphene,» *Nano Lett.*, vol. 8, nº 7, pp. 1912-1915, 2008.
- [83] K. Kim, A. Sussman, A. Zettl, «Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 3, pp. 1362-1366, 2010.
- [84] M. Zhang, D.H. Wu, C.L. Xu, Y.F. Xu, W.K. Wang, *Nanostruct. Mater.*, vol. 10, p. 11452, 1998.
- [85] C. Valls, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, «Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons,» *J Am Chem Soc*, vol. 130, pp. 15802-15804, 2008.
- [86] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. N. Blighe, Z. Sun, «High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,» *Nat Nanotechnol*, vol. 3, pp. 563-568, 2008.
- [87] X. Dong, Y. Shi, Y. Zhao, D. Chen, J. Ye, Y. Yao, F. Gao, Z. Ni, T. Yu, Z. Shen, Y. Huang, P. Chen, L. J. Li, «Symmetry Breaking in Graphene Monolayers by Molecular Decoration,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 135501-1-135501-4, 2009.
- [88] C. Schafhaeuti, «On the combination of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron,» *Phil Mag*, vol. 16, nº 104, pp. 570-590, 1840.
- [89] B. C. Brodie, «On the atomic weight of graphite,» *Phil Trans R Soc Lond*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [90] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, «Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide,» *Langmuir*, vol. 25, nº 10, pp. 5957-5968, 2009.
- [91] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prudhomme, I. A. Aksay, R. Car, «Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,» *Nano Lett* 2007, vol. 8, nº

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

1, pp. 36-41, 2007.

- [92] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, «Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review,» *Electroanalysis*, vol. 22, nº 10, pp. 1027-1036, 2010.
- [93] G. Eda, M. Chhowalla, «Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics,» *Adv Mater*, vol. 22, nº 22, pp. 2392-2415, 2010.
- [94] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A.D. Schlüter, «Two dimensional polymers: just a dream of synthetic chemists?,» *Angew Chem Int Ed*, vol. 48, nº 6, pp. 1030-1069, 2009.
- [95] Y.N.G. Regis, K. Spyrou, P. Rudolf, «A roadmap to high quality chemically prepared graphene,» *J. Phys. D*, vol. 43, nº 37, p. 374015, 2010.
- [96] S. Guo, S. Dong, «Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, nº 5, pp. 2644-2672, 2011.
- [97] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, «The electronic properties of graphene,» *Rev Mod Phys*, vol. 81, nº 1, pp. 109-162, 2009.
- [98] A. K. Geim, A. H. MacDonald, «Graphene: exploring carbon flatland,» *Phys. Today*, vol. 60, nº 8, pp. 35-41, 2007.
- [99] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, «Graphene: the new two-dimensional nanomaterial,» *Angew Chem. Int. Ed.*, vol. 48, nº 42, pp. 7752-7777, 2009.
- [100] K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, «The chemistry of graphene,» *J Mater Chem*, vol. 20, nº 12, pp. 2277-2289, 2010.
- [101] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, «Honeycomb carbon: a review of graphene,» *Chem Rev*, vol. 110, nº 1, pp. 132-145, 2009.
- [102] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, «Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides,» *Chem. Mater.*, vol. 18, nº 11, pp. 2740-2749, 2006.
- [103] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, «Structure of graphite oxide revisited,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, nº 23, pp. 4477-4482, 1998.
- [104] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, «A new structural model for graphite oxide,» *Chem Phys Lett*, vol. 287, nº 1-2, pp. 53-56, 1998.
- [105] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, «New insights into the structure and reduction of graphite oxide,» *Nat. Chem.*, vol. 1, nº 5, pp. 403-408, 2009.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- [106] W. S. Hummers, R. E. Offeman, «Preparation of graphitic oxide,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, nº 6, p. 1339, 1958.
- [107] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, H-M. Cheng, «Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 9, pp. 5245-5252, 2010.
- [108] N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, «Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations,» *Chem Mater*, vol. 11, nº 3, pp. 771-778, 1999.
- [109] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, «Graphene physics in graphite,» *Adv Mater*, vol. 19, nº 24, pp. 4559-4563, 2007.
- [110] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,» *Carbon*, vol. 45, nº 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [111] D. Li, M. B. Muller, S. Gijle, R. B. Kaner, G. G. Wallace, «Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets,» *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 101-105, 2008.
- [112] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, «Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 743-748, 2012.
- [113] Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, R. S. Ruoff, «Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 2, p. 1227–1233, 2010.
- [114] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H-M. Cheng, «Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids,» *Carbon*, vol. 48, nº 15, pp. 4466-4474, 2010.
- [115] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, «TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide,» *ACS Nano*, vol. 2, nº 7, pp. 1487-1491, 2008.
- [116] I. Janowska, K. Chizari, O. Ersen, S. Zafeirotos, D. Soubane, V. Da Costa, C. Boeglin, M. Houle, D. Bégin, D. Plee, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, «Microwaves synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia,» *Nano Res.*, vol. 3, nº 2, pp. 126-137, 2010.
- [117] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, «Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, nº 12, pp. 1987-1992, 2009.

Capítulo 1.2. Introducción a los métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

- [118] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen , «Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors,» *ACS Nano*, vol. 2, nº 3, pp. 463-470, 2008.
- [119] A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, M. Frenklach, «Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets,» *Nano Lett*, vol. 8, pp. 2012-2016, 2008.
- [120] A. Dato, L. Zonghoon, J. Ki-Jooneon, R. Erni, V. Radmilovic, T.J. Richardson, M. Frenklach, «Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase,» *Chemical Communications*, pp. 6095-6097, 2009.

1.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción por Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva utilizada en los análisis de materiales cristalinos, la cual usa un rango de longitudes de onda de entre los 0.5-2.5nm.

La interacción de los rayos X con un material cristalino genera un patrón de ondas en fase que habitualmente se interpreta por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Donde:

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia entre los planos paralelos sucesivos de la red cristalina y,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Dicho patrón de intensidades dependerá de la posición de los haces difractados los cuales depende del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal (celda unitaria).

[1]

La caracterización de materiales gráficos por difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para medir el espaciado entre capas gráficas, posibles tensiones estructurales y para determinar impurezas en las muestras [2, 3, 4].

Las principales características del patrón de difracción de rayos X en los nanotubos de carbono son:

- Un gran pico a $2\theta = 26^\circ$ correspondiente al grafito (002) con un espaciamiento interplanar de 0,34 nm. Dicho pico puede ser modificado debido a la separación entre capas gráficas de los nanotubos [5] aunado a la distribución del diámetro interior [6]; la intensidad y la anchura de los picos (0 0 2) están relacionados con el número de capas debido a las variaciones de espaciamiento entre capas, las distorsiones reticulares [4, 7] y la orientación de nanotubos de carbono en comparación con el haz de rayos X incidente [8].
- Mediante el uso de la relación de Debye-Scherrer en el pico (0 0 2) se puede calcular el diámetro medio de nanotubos de carbono a partir de la descomposición del pico [8]. Mediante la ecuación de Scherrer se puede relacionar el tamaño de las partículas en forma de polvo, usando:

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

n es el tamaño medio de los dominios cristalinos,

K es un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad, con un valor típico de 0.9.

λ es la longitud de onda de rayos x,

β es la línea de la ampliación en la mitad de la intensidad máxima (FWHM) en radianes, y

θ es el ángulo de Bragg.

- Varios pequeños picos de intensidad correspondientes a plano (100) en $2\theta = 42,4^\circ$ y (110) $2\theta = 77,7^\circ$ [8].

Para el caso del grafeno, es posible medir la cantidad de sus capas, cuya distancia entre capas se denota como D_{002} . Los rayos X entrantes son especularmente dispersos en cada plano GOx. Puesto que el ángulo θ entre el plano de GOx y los resultados del haz de rayos X en una diferencia de longitud de trayectoria que es un número entero n múltiplo de la longitud de onda λ de rayos X; los rayos X dispersados desde los planos individuales del GOx adyacentes se combinan constructivamente. Por lo tanto, el pico de difracción de rayos X del plano (002) de GOx da lugar a un valor crítico D_{002} , así como la información necesaria para el tamaño de la red gráfica y la calidad. El espesor de GOx se puede estimar usando la ecuación de Scherrer [4, 5], que se expresa por:

$$D_{002} = K\lambda / B \cos \theta$$

Donde:

D_{002} es el espesor cristalino;

K es una constante que depende de la forma de los cristales (0,89);

λ es la longitud de onda de rayos X;

B es la anchura total a la mitad del máximo (FWHM);

θ , θ es el ángulo de dispersión.

Así, de la ecuación de Scherrer, el número de capas para un material gráfico (N_{GP}) se puede obtener usando la siguiente ecuación [6]:

$$N_{GP} = D_{002} / d_{002}$$

1.3.2 Espectroscopia Raman

El efecto Raman es el resultado de la dispersión inelástica de radiación incidente (generalmente visible) con la materia. Cuando un fotón colisiona con una molécula puede ser absorbido o no, según la energía del fotón y la separación energética de los niveles electrónicos de la molécula. Aunque no sea absorbido, el fotón posee un campo eléctrico oscilante que interacciona con la molécula polarizándola, es decir, excitándola a un estado inestable virtual (es virtual porque no hay absorción). La molécula polarizada emite otro fotón con igual probabilidad en cualquier dirección del espacio y vuelve a su estado estacionario. Aunque ambos procesos son virtualmente simultáneos, la molécula polarizada puede acoplarse con otras polarizaciones oscilantes vibracionales, rotacionales o electrónicas con lo que el fotón emitido tendrá energía diferente del incidente. Si no se acopla, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el incidente. A este último fenómeno se le denomina dispersión Rayleigh mientras que al primero se le denomina dispersión Raman [9].

La espectroscopia Raman es, por tanto, una técnica no destructiva relacionada con los modos vibracionales moleculares y muy útil en el análisis de las estructuras de materiales de carbono [10], aunque tiene el inconveniente de que la intensidad de la radiación dispersada es muy baja. Por ello, se suelen emplear fuentes láser.

En los espectros Raman de nanotubos de carbono se suelen observar principalmente 3 bandas:

- 1) Modos de respiración radial comúnmente denominado como RBM (Figura 1.3.1a) por sus siglas en ingles “Radial Breathing Modes” observado en el intervalo de $50\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ [11].
- 2) Modos tangenciales que incluyen los modos de alta energía (banda G) en torno a 1600 cm^{-1} y el modo D, en torno a 1100 cm^{-1} (Figura 1.3.1b) [12].
- 3) La banda de G' (correspondiente al sobretono de la banda D).

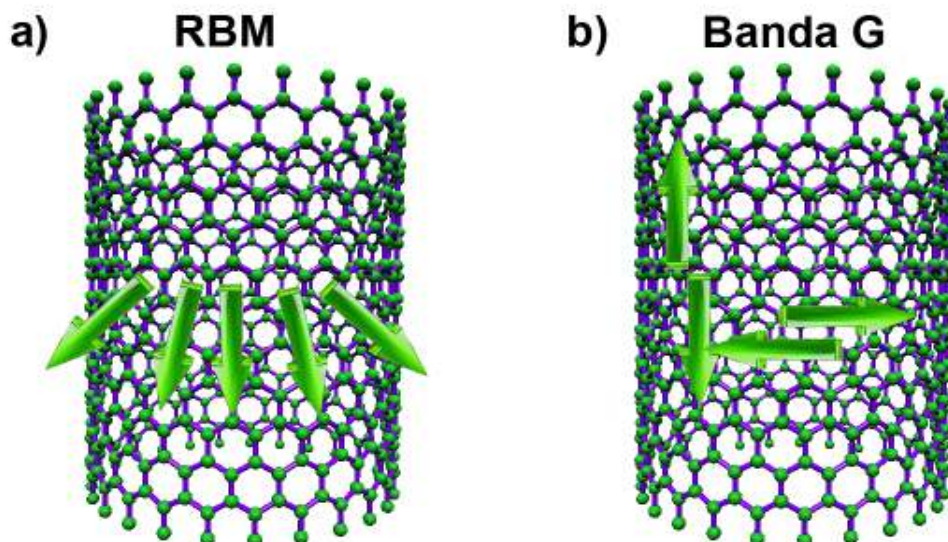


Figura 1.3.1. Principales modos de vibración en nanotubos de carbono a) RBM; b) banda D debida a su estructura grafitica.

El modo RBM es característico de SWCNTs, y se asocia a las vibraciones en fase de todos los átomos de carbono en dirección radial, de ahí su nombre es como si el nanotubo estuviese respirando; se usa para identificar nanotubos de una sola pared en la muestra y para obtener el diámetro y quiralidad de estos mediante el diagrama Kataura [13].

El modo tangencial es de gran utilidad para evaluar el grado de cristalinidad de los nanotubos la relación de sus intensidades además de evaluar el grado de daño superficial de las paredes laterales, así como pureza y composición; donde la banda D (1380 cm^{-1}) corresponde a los defectos y la banda G (1580 cm^{-1}) el orden de cristalinidad de los nanotubos, es decir enlaces sp^2 provenientes de las hojas grafiticas. Sin embargo, la interpretación espectral, con la participación relativa de la intensidad de la banda D y G pueden ser compleja [14].

En sí las bandas D y G son las otras dos características más importantes de los espectros Raman de NTCs y corresponden a los modos del segundo orden. El mecanismo responsable de estas bandas es una doble resonancia que acopla electrones y fonones [15]. En la práctica la banda G de SWNTs presenta dos componentes principales, una a 1590 cm^{-1} (G+) y otra sobre 1570 cm^{-1} (G-).

La componente G+ está asociada a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del nanotubo (fonón LO) y su posición es sensible a fenómenos de transferencia

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

de carga de posibles dopantes (hacia mayor desplazamiento Raman en el caso de dopantes aceptores y hacia menor para dopantes dadores).

La componente G- está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del NTC (fonón TO) y su perfil es Lorentziano o de tipo Breit-Wigner-Fano según el tipo de NTC ya sea semiconductor o metálico.

En cuanto a la banda G' esta se origina debido al proceso de doble resonancia, la cual puede ser usada para el estudio de la estructura electrónica, los defectos superficiales o el dopaje de los nanotubos de carbono [16, 17, 18].

Un espectro típico para SWCNTs es mostrado en la Figura 1.3.2.

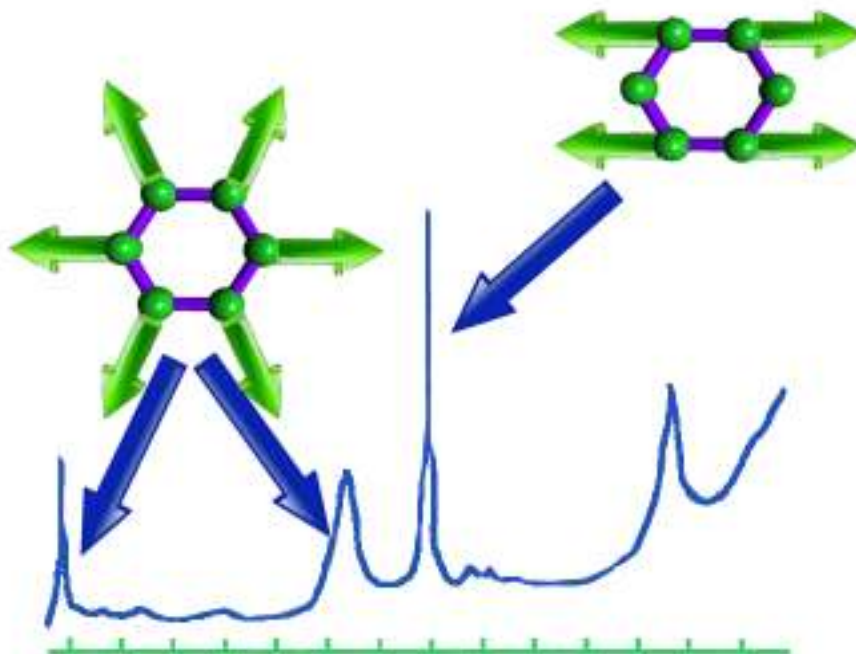


Figura 1.3.2 Espectros Raman para un SWCNT.

1.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, así como la fracción de sus componentes o impurezas de una muestra determinada mediante el cambio de peso a medida que se aumenta la temperatura en atmósfera inerte o en aire [19].

Debido a que los nanotubos de carbono generalmente tienen altas temperaturas de descomposición en comparación con sus moléculas adsorbidas e impurezas encontradas en su síntesis como el carbono amorfo, el análisis de TGA pueden ser utilizado para

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

estimar la pureza de los nanotubos de carbono [20], así como la presencia y concentración de moléculas orgánicas funcionalizadas a las paredes laterales de estos o incluso para la determinación del porcentaje de nanopartículas ancladas a las paredes de los nanotubos debido a la presencia de la masa residual de la muestra cuando todos los compuestos orgánicos se han degradado [21]; también se puede estudiar el efecto de los diámetros y longitud de los nanotubos sobre la oxidación mediante el TGA [22, 23], puesto que los nanotubos de menor diámetro se descomponen a menor temperatura en comparación con los nanotubos de mayor diámetro.

El proceso que interviene en la degradación de los nanotubos de carbono en aire es debido a la oxidación de carbono y posterior liberación de dióxido de carbono gaseoso; sin embargo, en ocasiones se encuentran aumentos de peso a temperaturas relativamente bajas lo cual se suele asociar a la oxidación de los residuos de catalizador metálico.

Para esta caracterización se usó un analizador termogravimétrico (TGA) Perkin Elmer 6000STA, con una rampa de calentamiento desde los 50°C a 900 ° C a 10 ° C / min y un flujo de aire de 20 ml/min.

1.3.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El principio fundamental para esta técnica al igual que en los rayos X parte de la base de que cuando un sólido cristalino es bombardeado por un haz, los electrones son difractados por los planos atómicos al interior del material, siendo posible formar un patrón de difracción de transmisión de electrones, lo cual fue primeramente demostrado por Thomson en 1927. Más tarde se dio cuenta de que si estos electrones de transmisión podían centrarse, su misma longitud de onda corta permitiría obtener imágenes de una muestra con una resolución espacial mucho mejor que el microscopio de luz óptica [24].

En sí se pueden considerar dos diferentes etapas para la formación de la imagen por Microscopía HRTEM, las cuales son:

- 1) La interacción de átomos debido a los electrones entrantes o incidentes que penetran en una muestra; implican procesos de dispersión tanto elásticos como inelásticos debido al hecho de que los electrones se comportan como partículas de carga negativa y por lo tanto son desviadas por los campos eléctricos o magnéticos.

- 2) La función de onda de electrones provenientes de la muestra es transmitida a través de lentes de objetivo y aumento, para finalmente generar la imagen resultante [24, 25].

Por otra parte, cabe mencionar que una de las razones del tardío descubrimiento de los nanotubos de carbono era la falta de imágenes de alta resolución. Mediante el uso de HRTEM, Iijima pudo contar el número de paredes y observar las estructuras concéntricas tubulares compuestas de hojas de grafeno que forman la estructura de los nanotubos de carbono en lugar de ser tipo espiral como se propuso por Bacon [26].

En general, mediante este tipo de caracterización usada en nanotubos de carbono se puede obtener su longitud, diámetro, dispersión y observar la distribución de nanopartículas a través del nanotubo en dado caso que se encuentre decorado con estas [27], así como observar sus partículas catalizadoras resultantes de su síntesis [28], impurezas y defectos de los nanotubos de carbono tales como carbono amorfo y daño estructural [29]. Sin embargo, en ocasiones los nanotubos de carbono pueden ser susceptibles al daño del haz de electrones TEM [30].

Además, el análisis elemental espacial como la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) está disponible en la mayoría de los microscopios TEM, donde se puede obtener los porcentajes y elementos encontrados en la muestra.

1.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En cuanto a la contribución histórica más antigua que se tiene para un microscopio electrónico de barrido (SEM) fue probablemente realizada por Stintzing en 1927 en una solicitud de patente alemana [31].

Sin embargo, la resolución submicroscópica con un SEM fue primeramente obtenida por M. von Ardenne mediante el uso del modo de transmisión llamado microscopio de transmisión electrónica de barrido (STEM) [32], quien demostró que se podían recoger electrones secundarios emitidos de una muestra a priori bombardeada por un haz de electrones; casi al mismo tiempo Knoll [33], obtuvo imágenes tanto superficiales, topográficas y cristalográficas de materiales [34], mediante el uso de la emisión de electrones secundarios (SE).

No obstante el primer SEM moderno, fue descrito por Zworykin [35] en donde incorporó un detector de electrones secundarios y una pantalla de rayos catódicos,

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

logrando una resolución de aproximadamente 5 nm en muestras sólidas; posteriormente en 1948 el grupo Oatley en la Universidad de Cambridge llevó a cabo la primera producción comercial de SEM [36], cuyo trabajo culminaría con éxito en 1965; desde entonces y con el avance de la tecnología ha evolucionado este tipo de microscopía [37].

En sí, un microscopio electrónico de barrido se fundamenta en el haz de los electrones emitidos desde el cátodo, los cuales son acelerados entre el cátodo y el ánodo por un voltaje que va desde 0,5 a 30 kV formando un haz con una pequeña sección transversal con un diámetro de alrededor de 10-50 micras, el cual se minimiza aún más con el uso de un sistema de lentes, el cual posteriormente se centra en la superficie de la muestra generándose de esta manera la imagen de esta [38].

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una de las técnicas de caracterización más utilizada en cuanto a instrumentos de haz electrónico, debido a sus diversas características como:

- Versatilidad de sus distintos modos de imagen;
- Excelente resolución espacial ahora alcanzable con una ampliación de imagen que va desde el rango de aproximadamente 5X y tan alto como > 1.000.000X;
- La facilidad en cuanto a la preparación de la muestra y su uso;
- Fácil interpretación de las imágenes adquiridas;
- Accesibilidad a la espectroscopia asociada como EDX, de técnicas de difracción y su capacidad de análisis local;
- Su gran profundidad de foco, contraste;
- Capacidad de examinar muestras relativamente más gruesas en comparación con la microscopía TEM [24].

Dicha técnica es usada en nanotubos de carbonos para su determinación de diámetros así como su pureza.

Como microscopio electrónico de barrido se utilizó un SEM FEI XL30 SFEG (operado a 10-15 kV), en el cual también se tenía la opción de realizar análisis EDX

1.3.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Históricamente el AFM tiene como predecesor el perfilador conocido como stylus, el cual consistió en una punta afilada en el extremo que era arrastrada a lo largo de la superficie de una muestra, capaz de monitorizar el movimiento de una sonda mediante el registro del movimiento del lápiz sobre el papel fotográfico, el cual fue primeramente descrito por Shmalz en 1929 [39].

Posteriormente este diseño fue mejorado debido a los problemas de flexión de la punta por Becker [40] en 1950, quién sugirió oscilar la sonda desde una posición inicial por encima de la superficie hasta acercarse y entrar en contacto con la superficie. En 1971 Russell Young demostró un analizador sin contacto [41] llamado el topografiner.

No obstante, no fue hasta 1986 cuando Binnig creó lo que se conoce oficialmente como el AFM [42], una nueva técnica para obtener imágenes de la topografía superficial a alta resolución, comenzando su comercialización a principios de los 90s [43].

El AFM es una técnica que proporciona información topográfica en 3D con alta resolución espacial con un rango de trabajo que va desde los 100 mm hasta los nanómetros [44] con una resolución casi atómica, capaz de proporcionar información de los materiales, así como las propiedades de fricción, adhesión, eléctricas, magnéticas, de elasticidad [44]; incluso permite la obtención de imágenes capaces de mostrar la disposición atómica individual en una muestra, y medir el salto de los átomos individuales de una superficie [45].

Un AFM es bastante diferente de otros microscopios, ya que físicamente “siente” la superficie de la muestra con una sonda aguda, construyendo de esta manera un mapa superficial de la topografía de una muestra, además de que a diferencia de las técnicas descritas anteriormente forma una imagen tridimensional de la muestra capaz de otorgar información en cualquier ángulo de su altura, longitud, ancho o volumen [43].

Un AFM consiste básicamente en un microvoladizo con una punta muy afilada en un extremo que recoge la información localizada de una muestra que entra en contacto con dicha punta, así como una etapa de alta precisión de nanoposicionamiento 3D, y un dispositivo óptico para detectar las desviaciones generadas en la punta [44], es ahí donde los datos correspondientes se recogen, mientras la punta y la muestra se desplazan mutuamente.

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

Generalmente para este tipo de técnica se usan dos tipos distintos de modos, los cuales son: el modo de contacto (CM) y el modo de contacto intermitente (tapping) [46].

En cuanto a su uso en nanotubos, el AFM ofrece la capacidad de sondear los cambios en su morfología, cobertura superficial [47] y longitudes; sin embargo, el ruido térmico puede ser una importante interferencia a escala nanométrica [48].

En cuanto al grafeno mediante esta técnica se puede obtener información de su espesor [49] e inclusive de su tipo de dopaje en el caso que tuviese, así como su disposición atómica superficial de sus átomos [50].

El microscopio de fuerza atómica usado para este propósito fue un AFM, JEOL equipado con un JSPM 5200 realizándose las mediciones a temperatura ambiente en modo contacto intermitente usando puntas de Si.

1.3.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, a veces llamada como espectroscopia de electrones para análisis químico (XPS ó ESCA por sus siglas en inglés) registra la energía cinética de los electrones emitidos, dando información de la composición atómica, estructura y grado de oxidación de una muestra [51].

Este análisis fue realizado por primera vez por Siegbahn, otorgándosele el Premio Nobel en 1981 por este trabajo [52].

El XPS es una técnica de análisis superficial, la cual permite determinar la composición química cualitativa y cuantitativa de cada elemento químico presente, así como la valencia o estado de oxidación de las primeras capas atómicas bajo la superficie de una muestra, mostrando solo la composición en un rango de espesor de entre los 5 a los 20 Å por un área superficial del orden de los cientos de μm^2 , realizándose esta técnica a ultra alto vacío menor de 10^{-8} torr con unas pequeñas cantidades de muestra sólida de ~ 5 mg para el análisis [53, 54].

Esta técnica se basa principalmente en el efecto fotoeléctrico, en la irradiación de rayos X (tubos de rayos X con el ánodo habitualmente cubierto con una capa de aluminio o magnesio, con energías de 1486.6 y de 1253.6 eV, respectivamente); los átomos excitados de su superficie emiten electrones de baja energía (fotoelectrones) cuyo análisis permite determinar la energía de enlace de dichos fotoelectrones, siendo

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

característicos para cada átomos y orbitales de los diferentes elementos químicos, así como su estado de oxidación, átomos enlazados y grupos orgánicos [54, 55].

El espectro está representado por una gráfica que conforma el número de electrones emitidos, es decir de la potencia del haz de electrones y en el eje de las ordenadas se representa la función de la energía, es decir de la frecuencia de los electrones emitidos.

En un espectro de XPS se obtiene una gráfica donde se representan las posiciones de los picos en energía de enlace (Energía de Enlace, eV) lo que permite determinar los elementos químicos presentes en la muestra incluso se pueden llegar a determinar diferencias entre el mismo átomo pero con distinto enlace debido a la ligera variación de su electronegatividad; de la amplitud (área y altura) de cada uno de estos picos se puede determinar la concentración de cada elemento químico, aunque para esto es necesario analizar si existen solapamientos con otros picos descomponiéndose cada pico en contribuciones Gaussianas o Lorentzianas, o bien ecuaciones que son mezclas de ambas curvas [51].

Las referencias para la energía de enlace se evalúa dependiendo del tipo de muestra: en gases, es la energía que necesaria en un electrón en el vacío para ir al potencial cero sin energía cinética; mientras que en los sólidos es la energía necesaria para alcanzar el nivel de Fermi.

Como ventajas de este tipo de técnica están:

- Identificación de todos los elementos a una concentraciones de 0.1% (a excepción de H y He), así como su estado de oxidación, átomos de enlace, orbitales moleculares, estructuras aromáticas, etc.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental superficial de una muestra con un error ~10%.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros [53].

En cuanto a los XPS en materiales de carbono como nanotubos y grafeno, es una excelente herramienta para la identificación de los estados de oxidación, para la determinación del tipo de funcionalización (amino, carboxi, tiol que pueden ser estimados mediante la deconvolución de los picos resultantes en un análisis de XPs) y la interacción entre los diferentes grupos funcionales con los átomos presentes en la muestra y la cuantificación de estos.

Un ejemplo de esto, es en el estudio de nanotubos funcionalizados con amida y aminas, en donde a través de XPS es capaz de confirmar el modo de unión entre la superficie de los nanotubos de carbono y los grupos amino [56].

1.3.8 Titulación para la determinación de Grupos Funcionales

A parte del XPS, una técnica alternativa para la determinación de grupos funcionales en la superficie de materiales de carbono como los nanotubos de carbono es la técnica de titulación [57, 58, 59]. Siendo una de más habituales la titulación de Boehm [60, 61] capaz de determinar grupos próticos funcionales como carboxílico, lactónico e hidroxilo fenólico y en algunos casos los carbonilos; algunos de estos grupos se pueden encontrar en la superficie de los nanotubos de carbono oxidados [62, 63].

Para la determinación de grupos funcionales por valoración o titulación es necesaria la neutralización selectiva de cada grupo funcional mediante el uso de disoluciones básicas; un grupo funcional con un determinado valor de pK_a sólo puede ser neutralizado por una base con un mayor valor de pK_a , haciendo el análisis selectivo para el grupo funcional de interés [60, 61].

Para esta técnica se usan comúnmente compuestos básicos o ácidos dependiendo del grupo a determinar como:

- Hidróxido de sodio (NaOH , $pK_a= 15,74$) que sirve para determinar grupos carboxílicos, fenólicos (con un pK_a entre 8-11) y lactonas [64];
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3 , $pK_a= 10,25$) para ácidos carboxílicos y fenólicos [65];
- Bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , $pK_a=6,37$) para neutralizar ácidos carboxílicos o grupos fenólicos [65];
- Etóxido de sodio (NaOC_2H_5 , $pK_a=20,58$) reacciona con todas las especies que contienen oxígeno, aún con ácidos extremadamente débiles ($pK_a < 20,58$) [63, 66];
- Ácido clorhídrico (HCl) para determinar el importe de los grupos hidroxilo (OH).

No obstante una de las grandes desventajas es que estas titulaciones, sólo pueden cuantificar los grupos funcionales próticos (por ejemplo, COOH , OH), y por lo tanto, no se puede aplicar a grupos funcionalidades apróticos.

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

Otro inconveniente es la disolución de dióxido de carbono atmosférico (CO_2) que puede aparecer como trazas contaminantes para el análisis de la muestra [67]. Dicho CO_2 puede eliminarse mediante la desgasificación del CO_2 y/o por ultra sonicación a las condiciones de vacío [68, 69], o mediante ebullición de la solución a titular [68].

El método experimental de la titulación, es ir añadiendo gradualmente una solución de concentración conocida con precisión (solución estándar) a otra solución de concentración desconocida, hasta completar la reacción química entre las dos soluciones [70]. La cuantificación de los grupos funcionales se realiza empleando técnicas estándar de análisis químico cuantitativo.

1.3.9 Resumen de las técnicas de caracterización



Figura 1.3.3 Resumen de las principales técnicas de caracterización para nanomateriales de carbono, así como la información más trascendental que se puede obtener.

1.3.10 Referencias

- [1] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems, Springer, 2011.
- [2] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi, «Interlayer spacings in carbon nanotubes,» *Phys. Rev. B*, vol. 48, nº 3, pp. 1907-1909, 1993.
- [3] O. Zhou, R.M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R.C. Haddon, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, «Defects in carbon nanostructures,» *Science*, vol. 263, nº 5154, pp. 1744-1747, 1994.
- [4] D. Reznik, C. H. Olk, D. A. Neumann, J. R. D. Copley, «X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles,» *Phys. Rev B*, vol. 52, pp. 116-124, 1995.
- [5] C. Kiang, M. Endo, P. Ajayan, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, «Size Effects in Carbon Nanotubes,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 1869, 1998.
- [6] P. Lambin, A. Loiseau, C. Culot, L. Biro, «Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes,» *Carbon*, vol. 40, pp. 1635-1648, 2002.
- [7] A. Burian, J. Dore, H. Fischer, J. Sloan, «Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction,» *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1665, 1999.
- [8] A. Cao, C. Xu, J. Liang, D.Wu, B.Wei, «X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 344, nº 1-2, pp. 13-17, 2001.
- [9] C. V. Raman, K. S. Krishnan, «A new type of secondary radiation,» *Nature*, vol. 121, pp. 501-502, 1928.
- [10] A. C. Ferrari, J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,» *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14095-14107, 2000.
- [11] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. F. Dresselhaus, Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems, Wiley-VCH, 2011.
- [12] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH, 2004.
- [13] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, R. Saito, «Raman spectroscopy on one isolated carbon nanotube,» *Physica B*, vol. 323, pp. 15-20, 2002.
- [14] P. C. Eklund, J. M. Holden, R. A. Jishi, «Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory,» *Carbon*, vol. 33, nº 7, pp. 959-972, 1995.
- [15] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» *Phys. Rep.*, vol. 409, pp. 47-99, 2005.

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

- [16] I. O. Maciel, N. Anderson, M. A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A. M. Rao, L. Novotny, A. Jorio, «Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes,» *Nature Materials*, vol. 7, nº 11, pp. 878-883, 2008.
- [17] C. Fantini, M. A. Pimenta, M. S. Strano , «Two-Phonon Combination Raman Modes in Covalently Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, nº 34, pp. 13150-13155, 2008.
- [18] K. McGuire, N. Gothard, P. L. Gai, M. S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A. M. Rao, «Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 43, nº 2, pp. 219-227, 2004.
- [19] «http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf,» 30 06 2014. [En línea].
- [20] E. Mansfield, A. Kar, S. A. Hooker, «Applications of TGA in quality control of SWCNTs,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, nº 3, pp. 1071-1077, 2010.
- [21] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, D. H. Fairbrother, «Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, nº 3, pp. 1003-1014, 2010.
- [22] D. Y. Kim, C. M. Yang, Y. S. Park, K. K. Kim, S. Y. Jeong, J. H. Han, Y. H. Lee, «Characterization of thin multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition,» *Chem Phys Lett* 2005, vol. 413, nº 1-3, pp. 135-141, 2005.
- [23] K. Don-Young, Y. Young Soo, K. Soon-Min, J. Hyoung-Joon, «Preparation of aspect ratio-controlled carbon nanotubes,» *Mol Cryst Liq Cryst*, vol. 510, pp. 79-86, 2009.
- [24] R. F. Egerton , *Physical Principles of Electron Microscopy, An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, 2005.
- [25] N. Yao, Z. L. Wang, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kluwer academic publishers, 2005.
- [26] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [27] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldie, M. Prato, «Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles,» *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 2679-2694, 2007.
- [28] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, «Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth,» *Nature*, vol. 427, pp. 426-429, 2004.

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

- [29] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. T. Diegelmann, D. H. Fairbrother, «Surface and Structural Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments,» *Carbon*, vol. 49, pp. 24-36, 2011.
- [30] J. H. Warner, F. Schäffel, G. Zhong, M. H. Rummeli, B. Büchner, J. Robertson, G. A. D. Briggs, «Investigating the Diameter-Dependent Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *ACS Nano*, vol. 3, nº 6, pp. 1557-1563, 2009.
- [31] H. Stintzing, «Verfahren und Einrichtung zum automatischen Nachweis, Messung und Zählung von Einzelteilchen beliebiger Art, Form und Grösse». German Patente 485155, 14 06 1927.
- [32] M. Von Ardenne, «Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung,» *Z. tech Phys.*, vol. 19, pp. 407-416, 1938.
- [33] M. Knoll, «Charging potential and secondary emission of bodies under electron irradiation,» *Z. Tech. Phys.*, vol. 16, pp. 467-475, 1935.
- [34] M. Knol, R. Theile, «Elektronenbilder der Oberflächenstruktur dünner Schichten,» *Z. Phys.*, vol. 113, p. 260, 1939.
- [35] V. K. Zworykin, J. Hillier, R. L. Snyder, « A Scanning Electron Microscope,» *ASTM Bulletin*, vol. 117, nº 15, 1942.
- [36] C. W. Oatley, «The early history of the scanning electron microscope,» *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. R1-R13 , 1982.
- [37] K.R. Peters, «Working at higher magnifications in scanning electron microscopy with secondary and backscattered electrons on metal coated biological specimens and imaging macromolecular cell membrane structures,» *Scanning Electron Microscopy*, vol. Pt 4, pp. 1519-1544, 1982.
- [38] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence, *Science of Microscopy*, Springer, 2007.
- [39] G. Shmalz, «Über Glatte und Ebenheit als physikalisches und physiologisches Problem.,» *Verein Deutscher Ingenieure*, pp. 1461-1467, 1929.
- [40] H. Becker, O. Bender, L. Bergmann, K. Rost y A. Zobel, «Apparatus for measuring Surface irregularities». United States Patente 2728222, 1955.
- [41] R. Young, J. Ward, F. Scire , «The topografiner: an instrument for measuring surface microtopography,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 43, nº 7, p. 999–1011, 1972.
- [42] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, «Atomic force microscope,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, nº 9, pp. 930-933, 1986.

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

- [43] P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, Oxford University Press, 2010.
- [44] H. Xie, C. Onal, S. Régnier, M. Sitti, Atomic Force Microscopy Based Nanorobotics Modelling, Simulation, Setup Building and Experiments, Springer, 2011.
- [45] R. Hoffmann, A. Baratoff, H. J. Hug, H. R. Hidber, H. von Lohneysen, H. J. G. Guntherodt, «Mechanical manifestations of rare atomic jumps in dynamic force microscopy,» *Nanotechnology*, vol. 18, nº 39, p. 395503, 2007.
- [46] D. Klinov, S. Magonov, «True molecular resolution in tapping-mode atomic force microscopy with high-resolution probes,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, p. 2697, 2004.
- [47] K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. D. L. Torre, R. Eritja, C. Dekker, «Carbon Nanotubes with DNA recognition,» *Nature*, vol. 761, p. 420, 2002.
- [48] S. N. Magonov, M. H. Whangbo, Surface analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis, Germany: Wiley-VCH, 1996.
- [49] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, T. F. Heinz, «Ultraflat graphene,» *Nature*, vol. 462, pp. 339-341, 2009.
- [50] R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J. C. Charlier, M. Pan, M. Terrones, «Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing,» *Scientific Reports*, vol. 2, p. 586, 2012.
- [51] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Mc Graw Hill, 2011.
- [52] K. Siegbahn, «Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter,» *Science*, vol. 217, pp. 111-119, 1981.
- [53] A. O. Maturana Sepúlveda, *Estudio preliminar de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso para su utilización en catálisis*, 2012.
- [54] C. Galan, C. V. Martín, M. Molia, *Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de paramoudras en arenisca de la formación Jaizkibel*, 2010.
- [55] A. Agarwal, S. R. Bakshi, D. Lahiri, Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites, CRC Press, 2011.
- [56] T. Ramanathan, F. T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, «Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems,» *Chem. Mater*, vol. 17, nº 6, pp. 1290-1295, 2005.

Capítulo 1.3. Introducción a las técnicas de caracterización

- [57] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis and R. C. Haddon, «Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration,» *Chemical Physics Letters*, vol. 345, nº 1-2, pp. 25-28, 2001.
- [58] Z. W. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L. D. Whitby, S. V. Mikhlovsky, «The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions,» *Carbon*, vol. 47, nº 1, pp. 73-79, 2009.
- [59] S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas, «Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion,» *Carbon*, vol. 48, nº 4, pp. 1252-1261, 2010.
- [60] H. P. Boehm, «Some Aspects of the Surface-Chemistry of Carbon-Blacks and Other Carbons,» *Carbon*, vol. 32, nº 5, pp. 759-769, 1994.
- [61] H. P. Boehm, «Chemical identification of surface groups,» *Advances in catalysis. Academic Press*, pp. 179-274, 1966.
- [62] K. A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R. C. Haddon, «Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 131, nº 50, pp. 18153-18158, 2009.
- [63] H. P. Bohem, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, «Surface Oxide of Carbon,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 3, pp. 669-677, 1964.
- [64] Y. T. Shieh, G. L. Liu, H. H. Wu, C. C. Lee, «Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media,» *Carbon*, vol. 45, pp. 1880-1890, 2007.
- [65] P. A. Thrower, de *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, 1992, p. 213.
- [66] H. P. Boehm, «Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment,» *Carbon*, vol. 40, nº 2, pp. 145-149, 2002.
- [67] S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, a. C. Tarasuk, H. A. Andreas, «Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion,» *Carbon*, vol. 48, nº 4, pp. 1252-1261, 2010.
- [68] R. Yudianti, H. Onggo, Y. Saito, T. Iwata, J. Azuma, «Analysis of Functional Group Sited on Multi-Wall Carbon Nanotube Surface,» *The Open Materials Science Journal*, vol. 5, pp. 242-247, 2011.
- [69] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, R. J. Kalenczuk, «Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes: preparation and characterization,» *Materials Characterization*, vol. 61, pp. 185-191, 2010.
- [70] F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Academic Press, 2001.

1.4.1 Métodos de oxidación y purificación de nanotubos de carbono

Por lo general los nanotubos de carbono contienen una gran cantidad de impurezas, las cuales se pueden dividir en:

- Partículas del catalizador metálico (por ejemplo, hierro, níquel) usado en la síntesis de los nanotubos.
- Impurezas de carbono como carbono amorfo y carbono grafitico, fullerenos y cebollas de carbono [1].

Todas estas impurezas generalmente representan una concentración media del 5-10% aproximadamente del peso total de la muestra.

Por otro lado y debido a que sus paredes exteriores son químicamente inactivas son hidrófobos y por lo tanto difíciles de dispersar en agua y escasamente solubles en otros líquidos (en disolventes orgánicos como tolueno, cloroformo, acetona, metanol y etanol la solubilidad es del orden de microgramos por mililitro. Por todas estas razones, para su más fácil manejo y dispersión así como para mejorar su pureza [2], se han ideado diferentes estrategias de purificación, funcionalización y separación.

Los métodos de purificación de nanotubos de carbono se pueden clasificar básicamente en tres categorías:

- Purificación química.
- Purificación física
- Purificación mixta, una combinación de ambos [3].

Una descripción detallada de las técnicas de purificación existentes fue dada recientemente por Hou [3].

Purificación Química

La purificación química consiste principalmente en la oxidación selectiva de los nanotubos de carbono, a través de la oxidación y la disolución de sus impurezas; éstas se oxidan a un ritmo más rápido que los nanotubos de carbono debido, principalmente, a la presencia de más enlaces laterales y defectos estructurales que tienden a oxidarse fácilmente.

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Esta oxidación puede realizarse ya sea por oxidantes gaseosos tales como oxígeno, aire, dióxido de carbono, vapor de agua, ozono [4, 5], o mediante de líquidos oxidantes como los ácidos sulfúrico y nítrico.

Entre las ventajas que proporciona este método están la rapidez y eficacia en comparación con la purificación física.

Este método permite eliminar las impurezas presentes en las muestras de nanotubos de carbono además de generar grupos funcionales oxigenados ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, y $-\text{COOH}$) que ayudan a solubilizar o dispersar los tubos en agua y constituyen un punto de partida para la posterior funcionalización química en la superficie de los nanotubos de carbono [6]; sin embargo, una de sus principales desventajas es que este método de purificación produce daños superficiales tales como defectos (Figura 1.4.1), aperturas en sus extremos y disminución de su longitud ya que el proceso de oxidación rompe la estructura de nanotubos de carbono, generando hibridaciones tipo sp^3 , vacantes o agujeros en su estructura gráfica entre otros defectos [7].

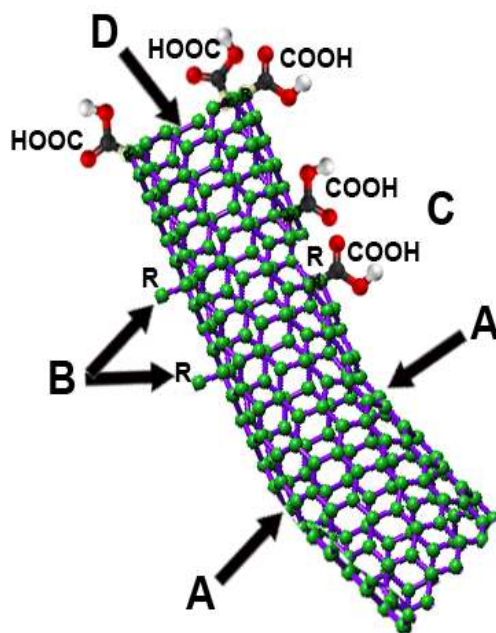


Figura 1.4.1. Defectos típicos en nanotubos de carbono: a) anillos de cinco o siete átomos de carbono, en lugar del anillo normal de seis átomos, conduce a una curva en el tubo; b) Defectos de hibridación tipo sp^3 ($\text{R} = \text{H}$ y OH); c) superficie dañada de nanotubo de carbono por las condiciones oxidantes, lo que deja un agujero alineado con grupos carboxílicos (COOH); d) extremo abierto del nanotubo terminado con grupos COOH . Además del grupo carboxilo, se ha demostrado la existencia inequívoca de otros grupos terminales tales como $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$, y $=\text{O}$ [7].

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Entre los diferentes métodos de purificación en los nanotubos de carbono se pueden mencionar los siguientes:

- 1) Oxidación en fase gaseosa
- 2) Oxidación en fase líquida [3]

La oxidación en fase gaseosa es una purificación [8, 9] más suave en donde las impurezas de carbono se queman a temperatura elevada en un rango de 250-500 °C, es decir a una temperatura por debajo de la temperatura de oxidación de los nanotubos, en presencia de un gas oxidante tal como oxígeno o aire [10, 11]. Este método es capaz de reducir la cantidad de carbono amorfo y partículas metálicas usadas como catalizadores.

Entre los gases más utilizados para esta técnica se encuentran el aire, oxígeno, CO₂ [12], mezclas de O₂/H₂S [13], y H₂O pudiéndose complementar esta oxidación con el uso de descargas eléctricas, irradiación láser y plasma [14].

Sin embargo, es importante considerar que la oxidación puede presentar diferencias en cuanto al comportamiento en la oxidación y otras reacciones químicas dependiendo del tipo de nanotubo utilizado. Un ejemplo de esto es que los SWCNT se oxidan más fácilmente en comparación con los MWCNT, en donde los tiempos de oxidación requeridos (<1,5 h) son significativamente más pequeños en comparación con los procesos isotérmicos (típicamente > 5 h), con una energía de activación aparente de oxidación de 150 kJ / mol correspondiente con la oxidación del hollín [15].

No obstante, entre las principales desventajas de este tipo de oxidación está la probabilidad de daños estructurales en los nanotubos aunada a la pérdida de muestra debida al alto flujo del gas en condiciones de purificación no optimizados. A pesar de todo lo anterior, esta oxidación es menos agresiva en comparación con la oxidación líquida lo cual hace que haya menor cantidad de defectos en los nanotubos. Se ha encontrado que en el proceso de oxidación en aire es capaz de oxidar preferentemente SWCNT sin introducir defectos en sus paredes laterales [16].

En la oxidación en fase líquida la muestra es expuesta durante cierto tiempo a oxidación por ácido como: ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) [17] o una mezcla de estos dos. También se ha realizado usando ácido clorhídrico (HCl), el cual se ha identificado como el ácido ideal para este tipo de técnica; además del HCl, también el peróxido de hidrógeno ha demostrado ser un agente eficaz en el proceso de purificación [18, 19], que en algunas ocasiones promueve la apertura de nanotubos [20, 21], al igual que su mezcla con H₂SO₄ [22].

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Al igual que en el caso anterior, en general la muestra presenta una mejoría en cuanto a la cantidad de carbono amorfo y catalizadores metálicos, aunque también conlleva una reducción de longitud y diámetro [22], la ruptura de manojos de nanotubos [23], un incremento de grupos funcionales que contienen oxígeno [24, 25] y la alteración de las propiedades mecánicas de los nanotubos [3, 26].

También se puede complementar esta oxidación mediante el uso de reflujo, ultrasonidos o microondas [27], siendo los métodos más populares para este tipo de oxidación [28, 29].

Cabe mencionar que esta oxidación tiende a iniciar en los extremos de los nanotubos donde se encuentran mayormente los defectos estructurales, los cuales llegan en algunos casos a proporcionar un mecanismo de exfoliación en los nanotubos. Ejemplo de esto es el efecto del ácido nítrico el cual es intercalado en las paredes de SWCNTs, desintegrando de este modo las paredes del tubo [25] en forma de copos de grafito y luego los reforma en diversas fases multicapas tales como MWCNTs, cono y cebolla [30].

Purificación Física

El método físico a diferencia de la purificación química separa nanotubos de carbono de las impurezas basado en las diferencias en su tamaño físico, relación de aspecto, gravedad, propiedades magnéticas, etc [3].

La ventaja principal de este método es que no afecta la integridad de los nanotubos de carbono evitando así la incorporación de defectos en su estructura, sin afectar en las propiedades innatas de los nanotubos de carbono. Sin embargo, el método físico siempre es más complicado, lento y menos eficaz que la purificación química.

Ejemplos de este tipo de purificación son:

- 1) Filtración ultrasónica
- 2) Microfiltración
- 3) Purificación Magnética

La filtración ultrasónica se basa en la separación de partículas catalíticas debido a vibraciones ultrasónicas, en donde los nanotubos de carbono al vibrar con los ultrasonidos se dispersan, mientras que las impurezas presentes en la síntesis son inestables y flocculan seguida de la precipitación que se produce en el rango de un

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

minuto. El ultrasonidos se aplica durante la filtración utilizando un disolvente que favorezca la dispersión de los nanotubos como es el caso del etanol [31].

No obstante debido a la potencia de los ultrasonidos, en algunas ocasiones se produce la proliferación de defectos en los nanotubos tales como fracturas y dislocaciones en su estructura, en general daño en las paredes así como disminución de la longitud de estos [32].

Para la microfiltración se emplean dispersiones (por ejemplo en un medio acuoso usando un tensioactivo catiónico) de nanotubos con impurezas. Posteriormente se capturan los nanotubos en un filtro de membrana utilizando una sobrepresión (~ 2 atm) de gas de N_2 [33].

Principalmente la microfiltración está basada en la distribución del tamaño de las impurezas y productos secundarios, quedando una pequeña cantidad de impurezas residuales y pérdidas de nanotubos durante la filtración. El porcentaje de purificación para esta técnica oscila entre ~ 84 , 10 , hasta el 90% de pureza en peso (en nanotubos purificados) [33].

Como se mencionó anteriormente para la síntesis de nanotubos de carbono comúnmente se usan catalizadores metálicos como Fe y Co, lo que deja ciertas impurezas de partículas de metal, las cuales pueden ser fácilmente separadas debido a sus propiedades magnéticas.

Para la purificación magnética se parte de una dispersión de nanotubos con un disolvente mediante el uso de la agitación ultrasónica que conduce a la separación de las partículas catalizadoras; éstas se pueden separar con un imán mientras que los nanotubos pueden decantarse [34, 35].

Una de las desventajas principales de este método es que solo elimina impurezas metálicas.

Purificación Mixta (Química y Física)

La tercera categoría de oxidación puede ser considerada una mezcla tanto de métodos químicos como físicos, por lo que también se le ha denominado a esta purificación como purificación de varios pasos. Un ejemplo de este tipo de purificación es la sonicación asistida por tensioactivos, filtración y recocido. Este método puede dar lugar a un alto rendimiento y productos de alta calidad.

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Para la sonicación asistida por tensioactivos, filtración y recocido se usa como paso previo el reflujo ácido, posteriormente se suspende mediante tensioactivos, se filtra y finalmente se recuece a altas temperaturas.

Para la sonicación asistida por tensioactivos el dodecil benceno sulfonato de sodio (DBSS) ha tenido buenos resultados, junto con la sonicación en etanol, metanol o disolventes orgánicos; posteriormente la muestra es filtrada y recocida a 1273 K en atmósfera de N₂ durante 4 h [36].

Por otra parte, el reflujo ácido seguido de la oxidación térmica es uno de los más usados [37]. El tratamiento con ácido [38, 39, 40], [32, 47-50] de los nanotubos en combinación con filtración tangencial [41] o centrifugación [40] han sido también probados.

El recocido es eficaz en la optimización de las estructuras de los nanotubos. La sonicación se ha convertido en una técnica estándar para acelerar la funcionalización de la superficie, empleando el proceso de cavitación de ondas de sonido para facilitar la oxidación de los ácidos; es útil, pero sin la adición de un agente tensioactivo hacen que los nanotubos caigan en suspensión de agua en cuestión de minutos por lo que se comprobó que la sonicación asistida por surfactante es eficaz para desenredar nanotubos de carbono haciéndolos más estables en suspensión de agua. Desafortunadamente, las propiedades del tensioactivo deben ser consideradas a la hora de caracterizar las muestras junto con las propiedades intrínsecas de los nanotubos de carbono [42].

1.4.2. Referencias

- [1] N. Grobert , «Carbon nanotubes becoming clean,» *Mater. Today*, vol. 10, nº 1-2, pp. 28-35, 2006.
- [2] J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, D. T. Stöckli, D. C. Dusch, D. L. Forró, A. A. de Heer, A. Châtelain, «Purification and size-selection of carbon nanotubes,» *Adv. Mater.*, vol. 9, p. 827, 1997.
- [3] P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng,, «Purification of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 46, nº 15, pp. 2003-2025, 2008.
- [4] D.B. Mawhinney,V. Naumenko,A. Kuznetsova, J.T. Yates, Jr., J. Liu, and R.E. Smalley, «Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 2383-2384, 2000.
- [5] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, and I. Kiricsi, «Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes,» *Solid State Ionics*, Vols. 1 de 2141-142, pp. 203-209, 2001.
- [6] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, «Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotube,» *Adv Mater*, vol. 17, nº 1, pp. 17-29, 2005.
- [7] A. Hirsch, «Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, nº 11, pp. 1853-1859, 2002.
- [8] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, «Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, nº 6, pp. 1157-1161, 2001.
- [9] C. M. Yang, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, «Effect of purification on pore structure of HiPco single-walled carbon nanotube aggregates,» *NanoLett.*, vol. 2, nº 4, pp. 385-388, 2002.
- [10] M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi, S. M. Rickard, M. A. Hamon, B. Zhao, R. C. Haddon, «Purity evaluation of as-prepared single-walled carbon nanotube soot by use of solution-phase near- IR spectroscopy,» *NanoLett.*, vol. 3, nº 3, pp. 309-314, 2003.
- [11] S. Osswald, E. Flahaut, Y. Gogotsi, «In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes,» *Chem. Mater.*, vol. 18, nº 6, pp. 1525-1533, 2006.
- [12] M.R. Smith, S.W. Hedges, R. LaCount, D. Kern, N. Shah, G.P. Huffman, B. Bockrath, «Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide,» *Carbon*, vol. 41, pp. 1221-1230, 2003.

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

- [13] T. Jeong, W.-Y. Kim, and Y.-B. Hahn, «A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 344, pp. 18-22, 2001.
- [14] S. Huang and L. Dai, «Plasma etching for purification and controlled opening of aligned carbon nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 3543-3545, 2002.
- [15] Summary of oxidation studies pertinent to soot and carbon solids-
<http://me.lsu.edu/~mechar/current/sootoxid.html>, «2014,» [En línea].
- [16] J.G. Wiltshire, A.N. Khlobystov, L.J. Li, S.G. Lyapin, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas, «Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 386, pp. 239-243, 2004.
- [17] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Kim, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W. F. Hwang, «Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers,» *Science*, vol. 305, nº 5689, pp. 1447-1450, 2004.
- [18] W. K. Choi, S. G. Park, H. Takahashi, T. H. Cho, «Purification of carbon nanofibers with hydrogen peroxide,» *Synth. Met.*, vol. 139, pp. 39-42, 2003.
- [19] O. Martín, H. R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente, M. Terrones, T. Blanco, J. Baselga, «An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage to their sidewalls,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 140, nº 2-3, pp. 499-507, 2013.
- [20] J. Chen, C. Xu, Z. Mao, G. Chen, B. Wei, J. Liang, D. Wu, «Fabrication of Pt deposited on carbon nanotubes and performance of its polymer electrolyte membrane fuel cells,» *Sci. China*, vol. 45, pp. 82-86, 2002.
- [21] F. Simon, Á. Kukovecz, H. Kuzmany, «Controlled oxidation of single-wall carbon nanotubes: a Raman study,» *AIP Conf. Proc.*, vol. 685, nº 1, pp. 185-188, 2003.
- [22] E. Farkas, M.E. Anderson, Z. Chen, A.G. Rinzler, «Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, pp. 111-116, 2002.
- [23] Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, «Production of short multi-walled carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 37, pp. 903-906, 1999.
- [24] Y. Gogotsi, *Nanotubes and Nanofibers*, CRC Press, , 2006.
- [25] C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, O. Zhou, «Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, nº 2-4, pp. 481-486, 1998.

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

- [26] K. L. Strong, D. P. Anderson, K. Lafdi, J. N. Kuhn , «Purification process for single-wall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 41, nº 8, pp. 1477-1488, 2003.
- [27] M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. Cochet, J. M. Andrés, J. Schreiber, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, «Microwave single walled carbon nanotubes purification,» *Chem. Commun.*, vol. 9, pp. 1000-1001, 2002.
- [28] N. Zhao, C. He, J. Li, Z. Jiang, Y. Li , «Study on purification and tip-opening of CNTs fabricated by CVD,» *Mater Res Bull.*, vol. 41, nº 12, pp. 2204-2209, 2006.
- [29] M. L. A. Guel, L. T. L. López, A. S. Galindo, «Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas,» *Rev. Mex. Cienc. Farm.*, vol. 43, nº 3, pp. 9-18, 2012.
- [30] K. H. An, K. K. Jeon, J. M. Moon, S. J. Eum, C. W. Yang, G. S. Park, C. Y. Park, Y. H. Lee, «Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment,» *Synt. Met.*, vol. 140, pp. 1-8, 2004.
- [31] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, «Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by ultrasonically assisted filtration,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 282, pp. 429-434, 1998.
- [32] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang , «Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound,» *Carbon*, vol. 34, pp. 814-816, 1996.
- [33] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, «Purification of wall carbon nanotubes by microfiltration,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 8839-8842, 1997.
- [34] L. Thien-Nga, K. Hernadi, E. Ljubovic, S. Garaj, L. Forro , «Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles From Catalytic Particles,» *NanoLett.*, vol. 2, pp. 1349-1352, 2002.
- [35] J. G. Wiltshire, L. J. Li, A. N. Khlobystov, C. J. Padbury, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, «Magnetic Separation of Fe Catalyst From Single-Walled Carbon Nanotubes in an Aqueous Surfactant Solution,» *Carbon*, vol. 4, pp. 1151-1155, 2005.
- [36] D. Akiladevi, B. Sachinandan, «Carbon Nanotubes (CNTs) Production, Characterisation and Its Applications,» *International Journal of Advances in Pharmaceutical Sciences*, vol. 1, pp. 187-195, 2010.
- [37] M. Daenen, R. D. de Fouw, B. Hamers, P. G. A. Janssen, K. Schouteden, M. A. J. Veld, «The Wondrous World of Carbon Nanotubes. A Review of Current Carbon Nanotube Technologies,» *Eindhoven University of Technology*, p. 93, 2003.
- [38] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, F. Lockwood, «Dispersion of carbon nanotubes in liquids,» *J. Disp. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 1-41, 2003.

Capítulo 1.4. Introducción a los métodos de purificación y oxidación de nanotubos de carbono

- [39] C. Xu, E. Flahaut, S. R. Bailey, G. Brown, J. Sloan, K. S. Coleman, V. C. Williams, M. L. H. Green, « Purification of single-walled carbon nanotubes grown by a chemical vapour deposition (CVD) method,» *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 18, pp. 130-132, 2002.
- [40] H. Huang, H. Kajiura, A. Yamada, M. Ata, «Purification and alignment of arc-synthesis singlewalled carbon nanotube bundles,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 356, pp. 567-572, 2002.
- [41] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, «Purification procedure of carbon nanotubes,» *Synt. Met.*, vol. 103, pp. 2492-2493, 1999.
- [42] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, «Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 49, pp. 2581-2602, 2011.

1.5.1 Introducción a las Nanopartículas

Las nanopartículas son los componentes más importante en la fabricación de las nanoestructuras; consisten en dispersiones de partículas o partículas sólidas con un intervalo de tamaño de 1-100 nm en al menos en una de las tres dimensiones, con una alta relación área/volumen y con interesantes propiedades ópticas, magnéticas y químicas [1, 2, 3].

Las nanopartículas cuentan con una gran variedad de formas, tamaños y constituyentes, pudiendo ser esta la base para su clasificación.

Por ejemplo debido a su constitución química las nanopartículas pueden ser de metales, óxidos metálicos, cerámicos, polímeros, compuestos orgánicos como carbono y biomoléculas. Por su parte en cuanto a su morfología (Figura 1.5.1) podemos encontrar esferas, cilindros, plaquetas, tubos, triángulos, cubos, entre otros, no obstante también pueden catalogarse por sus propiedades entre otros criterios de clasificación.

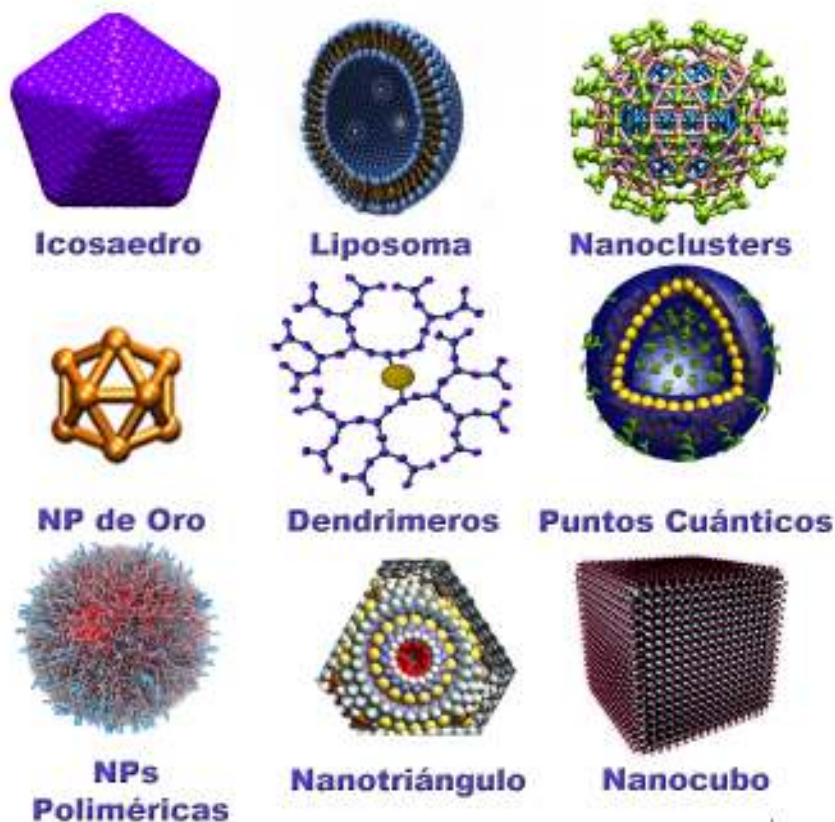


Figura 1.5.1. Diferentes tipos de Nanopartículas.

La característica más importante de las nanopartículas es su tamaño y su distribución : las nanopartículas pequeñas con diámetros de unos pocos nanómetros son

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

comparables a las moléculas contando con propiedades electrónicas y estructuras atómicas con características inusuales, mientras que las nanopartículas grandes ($> 20\text{-}50\text{ nm}$) por otro lado, tendrían propiedades similares a los materiales en bulto [4].

Un ejemplo de la mejora en sus propiedades puede visualizarse en el área biológica donde muchos estudios han demostrado que las nanopartículas de tamaño inferior a una micra tienen más ventajas que las micropartículas en cuanto a la administración de fármacos [5]; en las propiedades magnéticas, donde partículas ferromagnéticas con tamaños menores a $1\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente, muestran propiedades súper-paramagnéticas (aunque las partículas individuales son ferromagnéticas individualmente, las partículas en conjunto tienen un comportamiento paramagnético) [6]; en cuanto a las propiedades mecánicas, en el que la dureza de los materiales cristalinos es inversamente proporcional con el tamaño cristalino [7]; en cuanto al punto de fusión, el tamaño también juega un papel importante en donde se observa una reducción del punto de fusión para las partículas ultrafinas generalmente en materiales cerámicos [8].

Otra propiedad importante de las nanopartículas es la óptica (Figura 1.5.2), la cual es una de las propiedades más atractivas y fundamental, aquí es importante tanto el tamaño de la partícula como el material del cual esta sintetizada; ya que a medida que el tamaño de las partículas se encuentra en el rango de los nanómetros, éstas presentan propiedades plasmónicas más propiamente denominadas como resonancia plasmónica superficial [9], absorbiendo de esta manera luz con una longitud de onda específica [10].

Esto se debe a la oscilación del plasma de los electrones y la luz transmitida con un color diferente dependiendo del material y el tamaño de las nanopartículas [11].

Por ejemplo, una solución con nanopartículas de oro de 20 nm tiene un color rojo vino [12], mientras que una nanopartícula de plata es de color gris amarillento y finalmente una de platino y paladio son negras [1].



Figura 1.5.2. Propiedades ópticas de las Nanopartículas como su fluorescencia [13].

Finalmente para completar este apartado se describirán brevemente los métodos de síntesis de las nanopartículas mediante la Figura 1.5.3, la cual esboza de manera resumida dichos métodos para tal finalidad.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

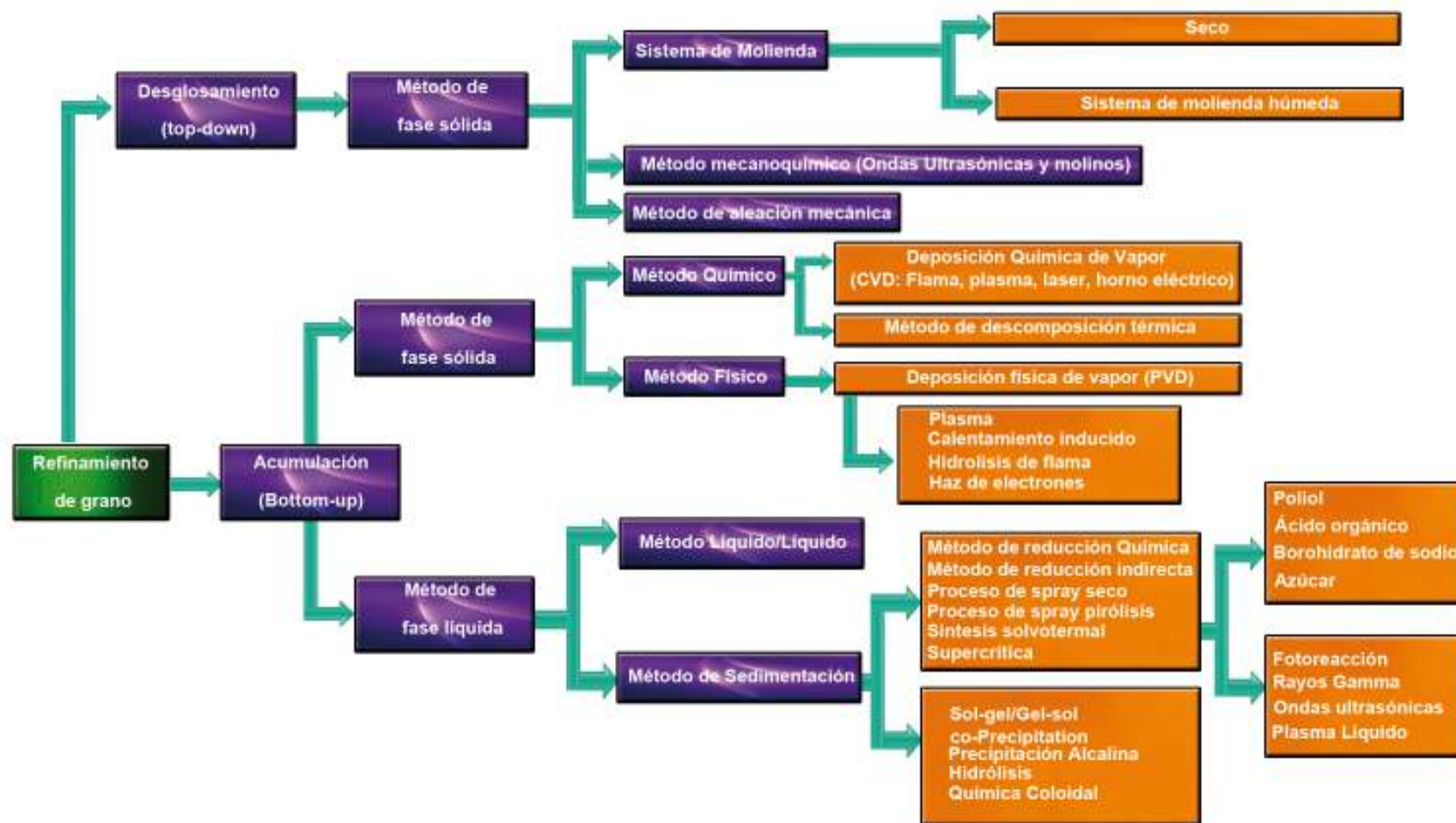


Figura 1.5.3. Métodos de síntesis de las Nanopartículas.

1.5.2 Introducción y métodos de funcionalización de Nanotubos de Carbono

La funcionalización se define como la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores o interiores de los nanotubos de carbono. Dichas modificaciones se realizan con el objetivo de obtener nuevas propiedades deseables para ciertas aplicaciones [14]; de esta manera, mediante la creación de materiales híbridos se amplía el área de aplicaciones a través de funcionalización de nanotubos de carbono [15, 16].

La funcionalización de nanotubos de carbono implica la unión de una o más moléculas a través de las paredes o extremos de los nanotubos, que posteriormente pueden ser utilizadas para el anclaje de otras especies químicas como polímeros, nanopartículas, entre otras. Con la finalidad de obtener nuevas propiedades capaces de ser utilizadas en diversas aplicaciones. Dicha unión puede llevarse a cabo a través de [17]:

- Anclaje de grupos funcionales en la apertura final de los nanotubos de carbono
- Anclaje de grupos funcionales en las paredes de nanotubos de carbono
- Reacción química con nanotubos de carbono
- Relleno de las cavidades interiores de los nanotubos y posteriormente mediante una reacción química dentro de estos mismos, mediante la intercalación (inserción) de átomos o moléculas en el espacio intertubular
- Sustitución de los átomos de carbono por átomos de otros elementos químicos o grupos
- Decoración de paredes exteriores de los nanotubos

De acuerdo al lugar en donde se produce la funcionalización (Figura 1.5.4), esta se clasifica como:

- Endoédrica: implica la funcionalización e inserción de diversos nanomateriales o compuestos químicos en las paredes interiores de los nanotubos de carbono. Un ejemplo de esto son los SWCNTs “peapod”, una cadena unidimensional de fullerenos encapsulados en el interior de las paredes de los nanotubos [18]. Generalmente para realizar este tipo de funcionalización existen dos métodos: el primero realizado por penetración

espontánea de suspensiones de nanopartículas coloidales que se introducen en el interior de los nanotubos mediante la evaporación del disolvente portador; el segundo por química húmeda, en donde los precursores se introducen en las paredes internas de los nanotubos que posteriormente se transforman en nanopartículas, ya sea por medios térmicos y/o químicos.

- Exoédrica: es aquella que puede describirse como el anclaje físico o químico de ciertas moléculas o grupos funcionales a las paredes externas de los nanotubos de carbono.

Para fines de esta tesis se centrará únicamente en la funcionalización exoédrica que es lo que se manejó a lo largo de los experimentos realizados aquí.

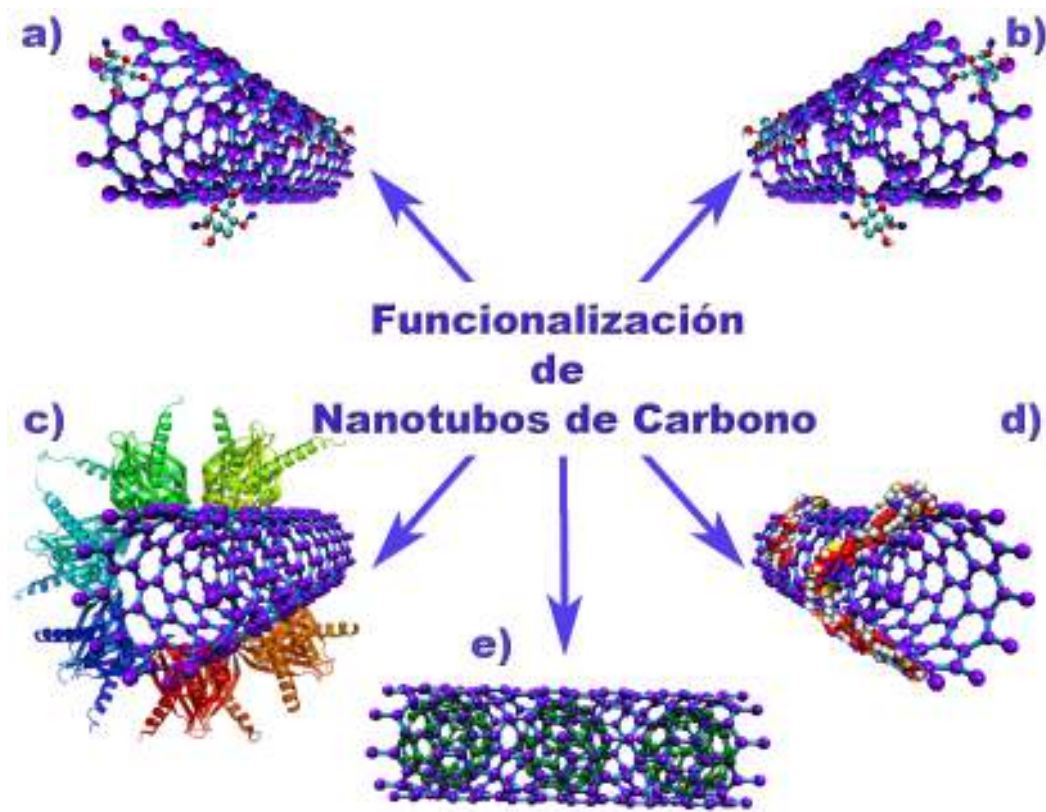


Figura 1.5.4. Vías de funcionalización de nanotubos. Funcionalización exoédrica: a) funcionalización covalente de la pared lateral, b) Funcionalización defecto-grupo, c) funcionalización no covalente con agentes tensioactivos, d) funcionalización no covalente con polímeros; y funcionalización endoédrica e) funcionalización endoédrica con C60 [19].

Otra clasificación de los diferentes tipos de funcionalización es mediante el tipo de unión con el nanotubo de carbono, la cual a su vez se puede dividir en dos grandes grupos [15, 20]:

- Funcionalización covalente basada en la creación de grupos funcionales en las paredes de los nanotubos de carbono como resultado de las reacciones químicas [21]. Ejemplo de ello es la funcionalización con ácidos carboxílicos y aminas [22].
- Funcionalización no covalente. Se basa en las interacciones del tipo de Van der Waals. Un ejemplo de esto es la unión del antraceno y sus derivados por adsorción sobre nanotubos, en donde se presentan interacciones tipo π - π con los nanotubos de carbono [23].

Funcionalización covalente

La funcionalización química o covalente se basa en la unión covalente de grupos funcionales (moléculas de alta reactividad química) a la superficie de los nanotubos de carbono, ya sea en sus extremos, paredes laterales o sus defectos [19, 24].

Generalmente este tipo de funcionalizaciones dan lugar a cambios de hibridación de sp^2 a sp^3 y pérdida de conjugación (Figura 1.5.5). Uno de los inconvenientes de este método son los daños estructurales en las paredes de los nanotubos de carbono aunado a que es un proceso irreversible; la ventaja es la mejora de su solubilidad.

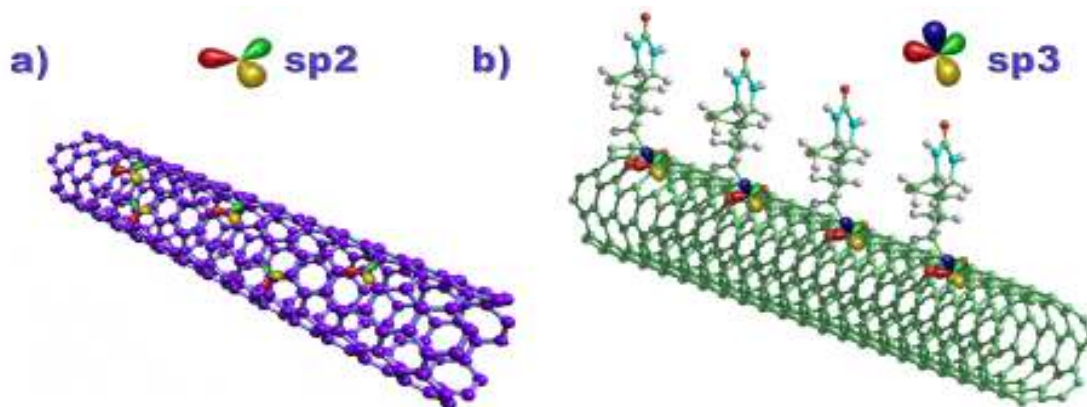


Figura 1.5.5. Tipos de hibridación encontradas en nanotubos de carbono a) sp^2 y b) sp^3 .

Existen dos tipos de funcionalización covalente (Figura 1.5.6), los cuales son:

- 1) Funcionalización directa en las paredes de los nanotubos
- 2) Funcionalización de nanotubos de carbono por defectos en su estructura.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

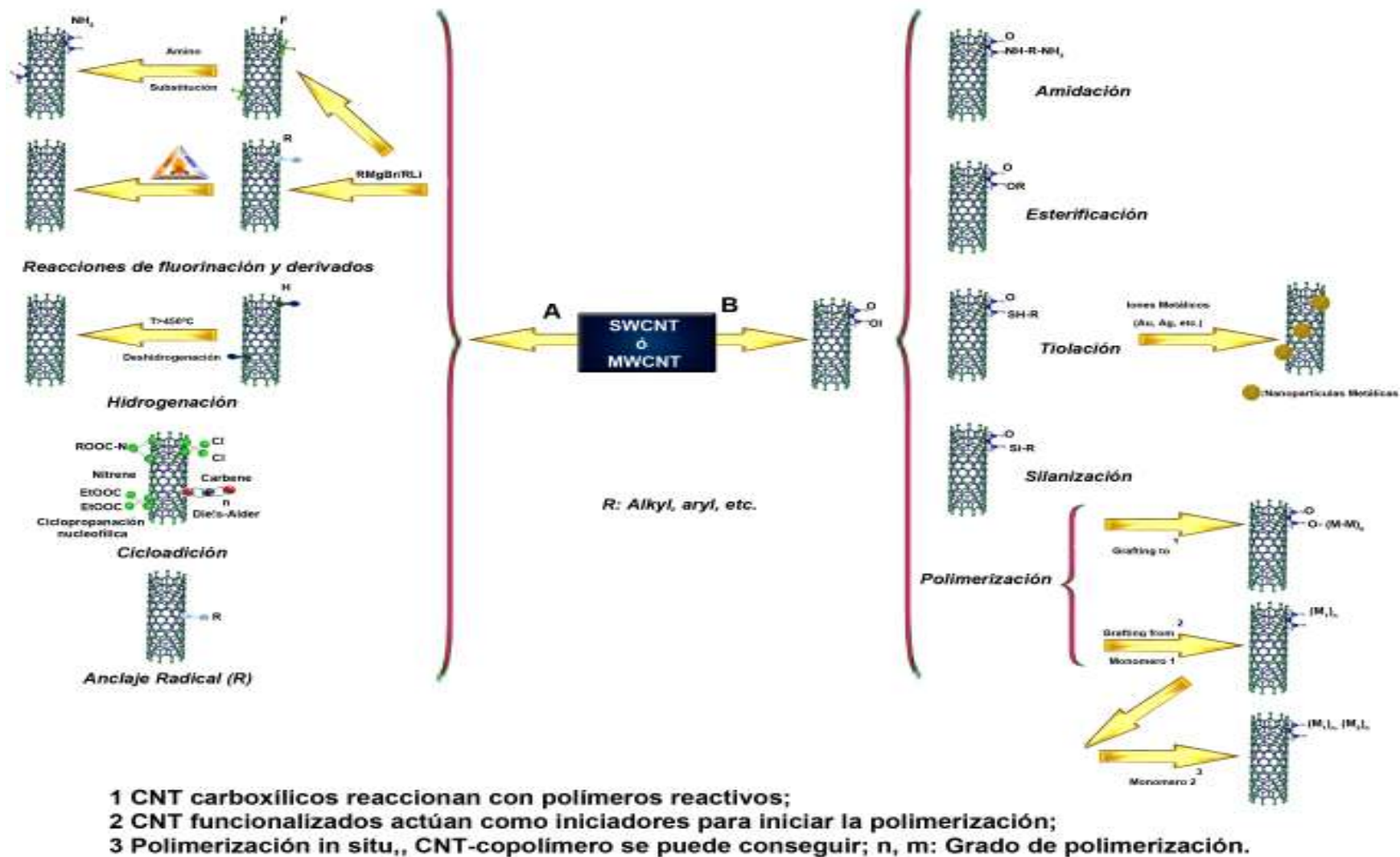


Figura 1.5.6. Estrategias para la funcionalización covalente de nanotubos de carbono: a) Funcionalización directa en las paredes de los nanotubos; b) Funcionalización por defectos en su estructura [25].

Ejemplos de funcionalización directa es la fluoración de nanotubos de carbono [26, 27], reacción con nitreno [28, 29], cloración, bromación [30], hidrogenación [31], cicloadición 1,3-dipolar [32], reducción de Birch [33] y reacciones con radicales como azufre [33, 34], oxígeno [35], carbenos [36], epoxidación [37] y reacciones de cicloadición [38].

En general, los nanotubos de carbono presentan una amplia variedad de defectos [39, 40] generados en su síntesis, los cuales generalmente se localizan en los extremos donde se unen las partículas del catalizador y se da inicio el proceso de crecimiento, aunque también pueden estar directamente en sus paredes.

La existencia de estos defectos estructurales se puede aprovechar para funcionalizar los tubos. Los principales defectos son: agujeros estructurales, mejor conocidos como vacantes tipo “dangling bonds” [41], pentágonos, heptágonos, defectos de tensión y flexión de nanotubos de carbono [27], defectos Stone-Wales y defectos sp^3 saturados con sitios oxigenados o átomos de hidrógeno presentes en la estructura gráfica. Todos estos se pueden complementar con métodos oxidativos con la finalidad de proporcionar mayor cantidad de grupos funcionales en las paredes de los nanotubos, tales como ácido carboxílicos ($-COOH$), cetonas, hidroxilos (OH^-), alcoholes y ésteres los cuales se anclan preferentemente en los defectos y extremos de los nanotubos [42].

En sí esta funcionalización se basa principalmente en la reactividad de los defectos en los cuales se pueden introducir grupos funcionales [43], por ejemplo los átomos de carbono adyacentes a las vacantes son las posiciones en las que la introducción de ácidos carboxílicos se lleva a cabo [44].

Entre las características de este método se cuenta con la creación de un gran número de defectos, presencia de hibridación sp^3 en la paredes los CNT, fragmentación en la longitud de los nanotubos de carbono [45], lo que resulta en una severa degradación de sus propiedades mecánicas y propiedades de transporte, debido a la alta concentración de defectos inducidos en su estructura.

Generalmente para este tipo de funcionalización se emplean:

- Ácidos fuertes como HNO_3 [45], H_2SO_4 o una mezcla de ellos [46]
- HF [47], mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico mayormente conocida como solución piraña [48] y oxígeno gaseoso [49]
- Oxidantes como $KMnO_4$ [50]

- Ozono [51, 25]
- Plasma reactivo [52, 53]
- Molienda de bolas en atmósfera reactiva [54]

Estos grupos funcionales a su vez pueden ser utilizados como precursores para reacciones químicas adicionales debido a su alta reactividad química, tales como silanización [25], formación de cloruros de acilo después del tratamiento con SOCl_2 [55], alquilación y arilación [56], síntesis de Grignard [57], esterificación [58], e injertos de polímeros [59], lo que puede dar lugar a buenas propiedades mecánicas y funcionales; y, finalmente, anclaje de algunas biomoléculas como por ejemplo la biotina.

Funcionalización no covalente

La funcionalización no covalente es un método alternativo que ha recibido mucha atención debido a que es un método no invasivo que preserva las propiedades interfaciales de los nanotubos [60]. Se basa en la adsorción de moléculas mediante interacciones no covalentes tipo π - π , fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas sin la introducción de defectos en la red sp^2 de la estructura gráfica, y sin perturbar la estructura original de nanotubos de carbono manteniéndose de esta manera sus propiedades electrónicas y mecánicas [61, 62] y mejorando su solubilidad [63].

En este tipo de funcionalización se han anclado moléculas como surfactantes, compuestos aromáticos, agentes tensioactivos, y polímeros como poliacrilamida, poliestireno [61, 64, 65], biomoléculas [66] como proteínas [67], porfirina [68], pireno [69], entre otros.

También esta funcionalización puede llevarse a cabo con métodos alternativos como el uso de ultrasonido y microondas que se utilizan para obtener una mejor dispersión de nanotubos de carbono para mejorar de esta manera la interacción entre los diversos grupos funcionales y los carbonos con hibridación sp^2 [63].

1.5.3 Anclaje de Nanopartículas a Nanotubos de Carbono

Otras metodologías implican el dopaje de nanotubos de carbono mediante la introducción de diversos heteroátomos tales como B, N, Si, P dentro de red gráfica del nanotubo [70, 71, 72, 73].

Particularmente, CN_x ha demostrado ser un excelente material para diversas aplicaciones, en comparación con MWCNTs sin dopar [74, 75], la modificación de su superficie se ha utilizado con éxito para anclar diferentes cadenas poliméricas, nanopartículas metálicas, y biomoléculas en la superficie del nanotubo de carbono [76, 77]. La decoración de los nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas o cerámicas permite preparar materiales híbridos con alta reactividad superficial sin introducir defectos ni dañar su estructura. Las nanopartículas ancladas pueden actuar como sitios reactivos para la adsorción de especies químicas y/ o biológicas. La decoración de nanotubos con nanopartículas metálicas son de interés potencial para aplicaciones de catálisis, como celdas de combustible [78], almacenamiento de hidrógeno [79], celdas foto-electroquímicas [80], y dispositivos de detección [81].

En particular, los nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata (Ag-NP) tienen un gran número de aplicaciones como por ejemplo: estudio de espectroscopia Raman de la superficie (SERS) [82], efecto sobre agentes antimicrobianos [83], fabricación de sensores de pH [84], electrodos [85], y sensores de gas [86], para mejoras en la conductividad eléctrica, preparación de catalizadores [87], electrocatálisis [88], y en los sistemas de desinfección de agua [89]. Los métodos de preparación de estos materiales híbridos pueden ser: reacciones en estado sólido [90], deposición de vapor [91], reducción química de la superficie [85], o deposición electroquímica [92], entre otros; sin embargo, aún es deseable un método sencillo y eficaz.

La funcionalización y posterior anclaje de las nanopartículas en los nanotubos de carbono puede ser mejorada a través del uso de grupos tiolados que proporcionan mayor fuerza impulsora para el autoensamblaje, homogeneidad y disminución del tamaño de las nanopartículas.

Ejemplos de la decoración utilizando estos grupos se pueden observar en partículas tales como Pd utilizando moléculas de bencil mercaptano [93], de Au con alcano ditioles [94] y Pt con la tiolación de nanotubos de carbono [95].

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

Ejemplos de aplicaciones catalíticas se pueden encontrar con NPs de Pd y Pt ancladas a CNT [96, 97, 98], y aleaciones de Pt-Sn [99], Pt-Co [100], y Fe_3O_4 -Pt [101]. Más recientemente, el uso de una ruta asistida por polímeros ha permitido preparar una variedad de NPs de metal (por ejemplo, Au, Ag, Pd y Pt) fijadas a la superficie de nanotubos de carbono. Curiosamente, estos materiales exhiben una actividad catalítica mejorada de manera significativa en la reducción de 4-nitrofenol para producir 4-aminofenol [102]. En este contexto, la modificación de la superficie de CNT con NPs-Cu o sus óxidos [103] también se convierte en una atractiva posibilidad de utilizar estos materiales híbridos como dispositivos nanoelectrónicos o como nuevos catalizadores cuando se utilizan electrodos para la detección electroquímica de hidratos de carbono [104, 105, 106].

Aunque, existen algunos informes sobre la funcionalización de nanotubos con biotina [107, 108], donde la biotina contiene un grupo de tionilo, no existen informes sobre el uso de esta biomolécula para el anclaje de forma eficiente de NPs de Ag a CNx.

Como se mencionó anteriormente las nanopartículas presentan propiedades interesantes debido a los efectos cuánticos producidos por su tamaño nanométrico con gran potencial en aplicaciones tales como dispositivos microelectrónicos, biomoléculas, detección fluorescente, diagnóstico de imagen molecular, administración de fármacos, etc [109].

Por esto la combinación entre nanopartículas y nanotubos de carbono pueden proporcionar más ventajas que los materiales individuales, Dichos nanomateriales multifuncionales también conocidos como híbridos poseen propiedades físicas y químicas únicas. Si se controlara su tamaño, forma y química [110], podrían servir de base para nuevos nanodispositivos como sensores, catálisis, y otras aplicaciones [111].

Por todo lo anterior, la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas ha sido una de las áreas de los materiales que ha sido más estudiada en la última década [112], Sintetizándose híbridos de nanotubos de carbono con iones metálicos [113], metales [114, 115], y nanopartículas semiconductoras [116].

Los primeros intentos de decoración de los nanotubos de carbono se llevaron a cabo en 1994 por el profesor Ajayan [112].

El anclado de nanopartículas sobre nanotubos, se puede realizar principalmente por dos métodos [112]:

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- Unión de nanopartículas presintetizadas a los Nanotubos de Carbono: este anclaje se logra mediante el uso de ciertos enlaces orgánicos bifuncionales, covalentes o no covalentes, a nanopartículas previamente sintetizadas.
- Crecimiento de nanopartículas directamente en los Nanotubos de Carbono: Este método se realiza con el uso de sales ó precursores de las nanopartículas, las cuales pueden ser sintetizadas directamente sobre los nanotubos de carbono; las NPs se unen a las paredes de los CNTs a través de enlaces de Van der Waals u otras interacciones débiles. Entre los métodos utilizados para la reducción, se encuentran: aplicación de calor, luz, y agentes reductores.

A continuación en la Figura 1.5.7, se esboza un esquema con los métodos principales de decoración de nanotubos de carbono, así como sus principales aplicaciones.

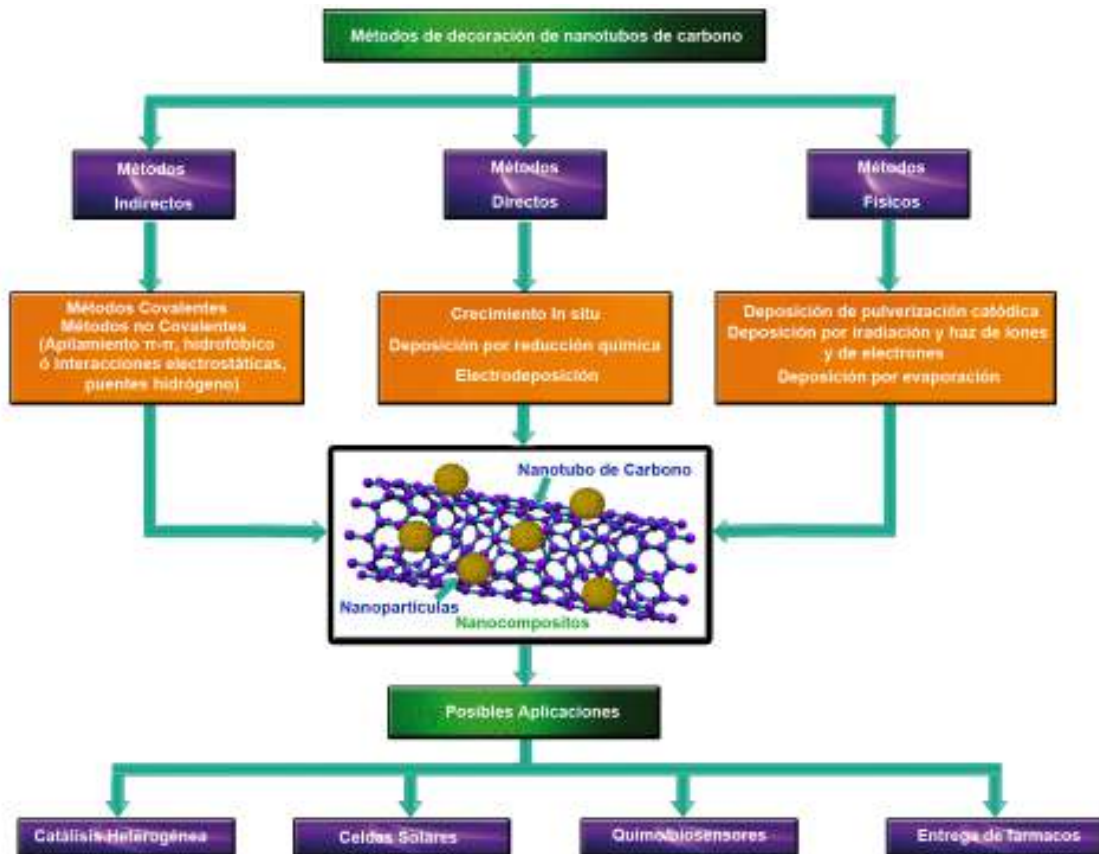


Figura 1.5.7. Clasificación de los métodos de decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas, así como sus posibles áreas de aplicación [117].

Sin embargo, la compleja química que participa en el tratamiento de las superficies de nanopartículas y nanotubos que permita dicha conjugación, limita la productividad y la eficiencia de carga de nanopartículas. La oxidación de los nanotubos de carbono, también reduce enormemente la conductancia de los híbridos y limita su uso en aplicaciones electrónicas [118].

Por otra parte, en lo correspondiente al anclaje de nanotubos con nanopartículas se tienen diversos ejemplos acerca de esto como anclaje con nanopartículas de oro [119, 120, 121], plata [122], platino [123], ZnS [124], cobalto [125], SnO₂ [126], Cu [127], entre otros.

En sí estos materiales híbridos surgen con la esperanza de descubrir nuevas propiedades y aplicaciones [119].

1.5.4 Introducción a la funcionalización y anclaje de Nanopartículas a Grafeno Oxidado

El grafeno como anteriormente se ha mencionado consiste en una red hexagonal de átomos de carbono con hibridación sp², con propiedades químicas, eléctricas y mecánicas [128, 129, 130] interesantes que pueden ser útiles en nuevas aplicaciones en el área de la nanoelectrónica, supercapacitores, sistemas fotovoltaicos, celdas solares, películas conductoras, sensores, entre otras [128, 131, 132].

Se ha propuesto el uso del grafeno como sustrato ideal para la dispersión de nanopartículas debido a su gran relación área-superficie por unidad de masa y a su estabilidad a altas temperaturas [133], la cual es mayor en comparación con los nanotubos de carbono, carbono amorfo, o grafito. Otras formas de grafeno como el oxidado también exhiben estas ventajas para la deposición de nanopartículas.

En cuanto a la decoración de nanopartículas metálicas con grafeno se han realizado trabajos previamente con Au, Ag, Pt, Pd, Co, Rh, Pd, por distintos métodos químicos [134, 135]. La interacción de estas partículas con grafeno da como resultados cambios de la estructura electrónica por transferencia de carga [136]. Estos efectos han sido examinados por espectroscopia Raman y mediante cálculos de primeros principios [137]. Entre las propiedades que pueden mejorar estas nanopartículas se encuentran, por ejemplo, la capacitancia (NPs de Pt) [138], y su efecto antibacteriano (NPs de Ag) [139].

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

A su vez estos materiales híbridos pueden conducir al desarrollo de nuevos dispositivos con nuevas propiedades catalíticas, magnéticas y optoelectrónicas con posibles aplicaciones en áreas como en catálisis, nanoelectrónica, baterías, sensores, óptica, supercondensadores y nanobiotecnología [140, 141].

También se ha estudiado la decoración de nanopartículas de óxido sobre grafeno para desarrollar [142, 143] nuevos sistemas catalíticos y fotocatalíticos [144], sensores de gas, baterías, electrodos conductores transparentes, electrónica flexible, fotónica, sistemas fotovoltaicos, eliminación de metales pesados en medios acuosos [145], etc.; entre las nanopartículas empleadas se encuentran SnO_2 [146], Mn_3O_4 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 [147], MnO_2 , CuO [148], Co_3O_4 [149], CoO [150], Fe_3O_4 , TiO_2 [151], Bi_2WO_6 [152], ZnO [153] y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [154]. También se han anclado puntos cuánticos como CdS , CdSe , PbS , ZnS tanto en grafeno como en grafeno oxidado y reducido [155, 156].

Cabe mencionar que los defectos estructurales en la red de grafeno como los encontrados en el grafeno oxidado pueden ser útiles ya que pueden actuar como centros de nucleación para el crecimiento y anclaje de las nanopartículas metálicas; además, otra ventaja es que las nanopartículas podrían actuar como espaciadores para prevenir la formación de estructuras de grafito apiladas [157, 158].

En general, los precursores usados para las NPs son sales metálicas, que son reducidas junto con el grafeno o grafeno oxidado disperso en un disolvente, ya sea reduciendo solamente las nanopartículas o simultáneamente con el material grafitico.

Ejemplos de las sales metálicas usadas son HAuCl_4 [159], H_2PtCl_6 [160], o SnCl_4 [146], que se pueden reducir con NaBH_4 para la síntesis de nanopartículas de Au, Pt o Sn y su inmovilización sobre las superficies del grafeno.

Por otra parte, entre los métodos de síntesis para la decoración de grafeno con nanopartículas se han empleado:

- Deposición atómica con su subsecuente condensación para formar nanopartículas [161].
- Mezcla física simple de las nanopartículas y las hojas de grafeno resultando en la agregación significativa de las nanopartículas de metal con muy mala dispersión en las hojas de grafeno.
- Métodos de reducción química usando calentamiento por microondas en donde se aprovechan los defectos de la superficie del grafeno para la deposición y anclaje de nanopartículas en éste [162, 163]. Además, este método puede usarse para la reducción del grafeno de forma simultánea a su

decoración. [162, 163] Una de las principales ventajas de la irradiación de microondas es el calentamiento rápido y uniforme de la mezcla de reacción [164, 165] aunado a una mejora significativa en la transferencia de energía directamente a los reactivos, dada la diferencia en las constantes dieléctricas de disolventes y reactivos [164, 165], además de la generación de nanopartículas metálicas altamente uniformes ancladas en la superficie del grafeno [163].

1.5.5 Referencias

- [1] S. Horikoshi, N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. , 2013.
- [2] C. Fang, N. Bhattarai, C. Sun, M. Zhang , «Functionalized Nanoparticles with Long-Term Stability in Biological Media,» *Small*, vol. 5, nº 14, pp. 1637-1641, 2009.
- [3] V. J. Mohanraj, Y. Chen , «Nanoparticles A Review,» *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 5, nº 1, pp. 561-573, 2005.
- [4] J. Jortner, C. N. R. Rao, «Nanostructured Advanced Materials: Perspectives and Directions,» *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, p. 1491, 2002.
- [5] J. Panyam, V. Labhasetwar, «Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue,» *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 55, pp. 329-347, 2003.
- [6] M. Haruta, «Catalysis Today,» *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*, vol. 36, pp. 153-166, 1997.
- [7] K. Niihara, «New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites,» *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 99, nº 10, pp. 974-982, 1991.
- [8] N. Wada, «The characteristics of ultrafine particles,» *Chem. Eng. J.*, vol. 29, pp. 17-21, 1984.
- [9] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, 1996.
- [10] Y. Kurokawa, Y. Hosoya, *Surface*, vol. 34, nº 2, pp. 100-106, 1996.
- [11] K. Kobayashi, *J. Soc. Powder Technol.*, vol. 41, pp. 473-478, 2004.
- [12] H. Yamamoto, A. Ohnuma, T. Kozawa, B. Ohtani, «Location Control of Nanoparticles Using Combination of Top-down and Bottom-up Nano-fabrication,» *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 25, nº 4, pp. 449-453, 2012.
- [13] R. Nagarajan, A. T. Hatton, *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization*, American Chemical Society, 2008.
- [14] M. L. Andrade-Guel, L. I. López-López, A. Sáenz Galindo, «Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas,» *Rev. Mex. Cienc. Farm.*, vol. 43, nº 3, pp. 9-18, 2012.
- [15] J. Mielcarek, P. Skupin, «Functionalization of carbon nanotubes for multimodal drug delivery,» *Overview of Medicine*, vol. 68, nº 3, pp. 167-170, 2011.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [16] A. Bianco, K. Kostarelos, C. Partidos, «Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes,» *Chemical Communication*, vol. 5, p. 571, 2005.
- [17] Y. Gogotsi, *Carbon Nanomaterials*, Taylor & Francis, 2006.
- [18] S. Cambré, *Endo- and Exohedral Carbon Nanotube Hybrids: Preparation and Spectroscopic Characterisation*, Tesis, 2008.
- [19] A. Hirsch, «Functionalization of Single-walled Carbon Nanotubes,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, pp. 1853-1859, 2002.
- [20] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, «Chemistry of Carbon Nanotubes,» *Chemical Review*, vol. 106, pp. 1105-1136, 2006.
- [21] A. D. Dobrzanska-Danikiewicz, D. Lukowiec, D. Cichocki, W. Wolany, «Carbon nanotubes decorating methods,» *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 61, nº 2, pp. 53-61, 2013.
- [22] P. C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tang, «Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent,» *Carbon*, vol. 44, nº 15, pp. 3232-3238, 2006.
- [23] C. Y. Hu, Y. J. Xu, S. W. Duo, R. F. Zhang, M. S. Li, «Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants and polymers,» *J Chin Chem Soc.*, vol. 56, nº 2, pp. 234-239, 2009.
- [24] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, «Covalent Surface Chemistry of Single-walled Carbon Nanotubes,» *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 17-29, 2005.
- [25] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites: Part A*, vol. 41, pp. 1345-1364, 2010.
- [26] A. Bianco, M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco, «Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, nº 1, pp. 60-68, 2008.
- [27] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, «Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Science*, vol. 282, nº 5286, pp. 95-98, 1998.
- [28] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon, «Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 14893-14900, 2003.
- [29] E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, W. Hoenlein, «Electrochemical functionalization of multiwalled carbon nanotubes for solvation and purification,» *Curr. Appl. Phys.*, vol. 2, pp. 107-111, 2002.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [30] K. S. Kim, D. J. Bae, J. R. Kim, K. A. Park, S. C. Lim, J. J. Kim, W. B. Choi, C. Y. Park, Y. H. Lee, «Modification of electronic structures of a carbon nanotube by hydrogen functionalization,» *Adv. Mater.*, vol. 14, pp. 1818-1821, 2002.
- [31] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, «Organic functionalization of carbon nanotubes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, nº 5, pp. 760-761, 2002.
- [32] S. Pekker, J. P. Salvetat, E. Jakab, J. M. Bonard, L. Forro, «Hydrogenation of carbon nanotubes and graphite in liquid ammonia,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 7938-7943, 2001.
- [33] T. Nakamura, T. Ohana, M. Ishihara, M. Hasegawa, Y. Koga, «Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with sulfur-containing functionalities,» *Diamond Relat. Mater.*, vol. 16, pp. 1091-1094, 2007.
- [34] W. Bai, Y. Zhang, Y. Sun, M. Cheng, R. Xu, X. Chen, Y. Mo, «Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes,» *Synth. Met.*, vol. 155, pp. 509-515, 2005.
- [35] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, «Sidewall functionalization of carbon nanotubes,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 4002-4005, 2001.
- [36] X. Lu, Q. Yuan, Q. Zhang, «Sidewall epoxidation of single-walled carbon nanotubes: a theoretical prediction,» *Org. Lett.*, vol. 5, pp. 3527-3530, 2003.
- [37] T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, «Silylation of single-walled carbon nanotubes,» *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4827-4839, 2006.
- [38] T. W. Ebbesen, T. Takada, «Topological and sp³ defect structures in nanotubes,» *Carbon*, vol. 33, pp. 973-978, 1995.
- [39] J. C. Charlier, «Defects in carbon nanotubes,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1063-1069, 2002.
- [40] A. J. Lu, B. C. Pan, «Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 105504/105501–105504/105504, 2004.
- [41] K. Suenaga, H. Wakabayashi, M. Koshino, Y. Sato, K. Urita, S. Iijima, «Imaging active topological defects in carbon nanotubes,» *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 358-360, 2007.
- [42] J. P. Tessonier, A. Villa, O. Majoulet, D. S. Su, R. Schlögl, «Defect-mediated functionalization of carbon nanotubes as a route to design single-site basic heterogeneous catalysts for biomass conversion,» *Angew Chem.*, vol. 121, nº 35, pp. 6665-6668, 2009.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [43] C. Wang, G. Zhou, J. Wu, B. L. Gu, W. Duan, «Effects of vacancy-carboxyl pair functionalization on electronic properties of carbon nanotubes,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 173130/ 173131–173130/173133 , 2006.
- [44] X. Lu, Z. Chen, P. v. R. Schleyer, «Are Stone–Wales defect sites always more reactive than perfect sites in the sidewalls of single-wall carbon nanotubes?,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 20-21, 2005.
- [45] W. Xia, Y. Wang, R. Bergsträßer, S. Kumdu, M. Muhler, «Surface Characterization of Oxygen-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes by High-resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy and Temperature-programmed Desorption,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 247-250, 2007.
- [46] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. S. Awada, H. Hodna, «Chemical treatment of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 34, pp. 279-281, 1996.
- [47] K. F. Kelly, I. W. Chiang, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, X. Wang, G. E. Scuseria, C. Radloff, N. J. Halas, «Insight into the mechanism of sidewall functionalization of single-walled nanotubes: an STM study,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, nº 3-4, pp. 445-450, 1999.
- [48] D. Bonifazi, C. Nacci, R. Marega, S. Campidelli, G. Ceballos, S. Modesti, M. Meneghetti, M. Prato, «Microscopic and spectroscopic characterization of paintbrush-like single-walled carbon nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 6, nº 7, pp. 1408-1414, 2006.
- [49] Y. Miyata, T. Kawai, Y. Miyamoto, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, «Bond-curvature effect on burning of single-wall carbon nanotubes,» *Phys. Stat. Sol. (B)*, vol. 244, pp. 4035-4039, 2007.
- [50] R. Yu , L. Chen, Q. Liu , J. Lin , K. L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, «Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification,» *Chem. Mater.*, vol. 10, nº 3, pp. 718-722, 1998.
- [51] M. L. Sham, J. K. Kim, «Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/ozone and TETA treatments,» *Carbon*, vol. 44, pp. 768-777, 2006.
- [52] S. C. Wang, K. S. Chang, C. J. Yuan, «Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment,» *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 4937-4943, 2009.
- [53] C.A. Ávila-Orta, V.J. Cruz-Delgado, M.G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, M.G. Méndez-Padilla, F.J. Medellín-Rodríguez, «Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma,» *Carbon*, vol. 47, pp. 1916-1921, 2009.
- [54] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsanya, L.P. Biro, I. Kiricsi, «Large scale

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

production of short functionalized carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, nº 5-6, pp. 429-435, 2002.

- [55] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, «Fullerene pipes,» *Science*, vol. 280, nº 5367, pp. 1253-1256, 1998.
- [56] J. J. Stephenson, A. K. Sadana, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, «Highly functionalized and soluble multiwalled carbon nanotubes by reductive alkylation and arylation: the billups reaction,» *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4658-4661, 2006.
- [57] P.J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, «Reversible sidewall functionalization of buckytubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 310, pp. 367-372, 1999.
- [58] M. A. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, «Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes,» *Appl. Phys. A*, vol. 74, pp. 333-338, 2002.
- [59] P. Liu, «Modifications of carbon nanotubes with polymers,» *Eur. Polym. J.* 2005, vol. 41, pp. 2693-2703, 2005.
- [60] V. Mittal, *Surface Modification of Nanotube Fillers*, Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [61] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Functionalization of carbon nanotubes. Topics in Current Chemistry*. In: *Functional Molecular Nanostructures*, Springer, 2005.
- [62] M. A. Herranz, F. Giacalone, L. Sanchez, N. Martín, «Hydrogen bonding donor-acceptor carbon nanostructures,» de *Fullerenes: Principles and Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007, p. 152-190.
- [63] H. L. Wu, C. H. Wang, C. C. M. Ma, Y. C. Chiu, M. T. Chiang, C. L. Chiang, «Preparations and properties of maleic acid and maleic anhydride functionalized multiwall carbon nanotube/poly(urea urethane) nanocomposites,» *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, nº 9, pp. 1854-1860, 2007.
- [64] V. Ruangpornvisuti, «Molecular modeling of dissociative and non-dissociative chemisorption of nitrosamine on close-ended and open-ended pristine and Stone-Wales defective (5,5) armchair single-walled carbon nanotubes,» *J. Mol. Model.*, vol. 16, nº 6, pp. 1127-1138, 2010.
- [65] S. Zhang, F. Lu, L. Zheng, «Dispersion of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by ionic liquid-based Gemini pyrrolidinium surfactants in aqueous solution,» *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, nº 17, pp. 1815-1819, 2011.
- [66] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, «Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, nº 16,

pp. 3838-3839, 2001.

- [67] F. Balvlavoine, P. Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T. W. Ebbeson, C. Mioskowski, «Helical Crystallization of Proteins on Carbon Nanotubes: A First Step towards the Development of New Biosensors,» *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, vol. 38, pp. 1912-1915, 1999.
- [68] D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, G. Gruner, «Bioinspired detection of light using a porphyrin-sensitized singlewall nanotube field effect transistor,» *NanoLett.*, vol. 6, pp. 2031-2036, 2006.
- [69] L. Hu, Y. L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart, G. Gruner, «Light-induced charge transfer in pyrene/CdSe-SWNT hybrids,» *Adv. Mater.*, vol. 20, pp. 939-946, 2008.
- [70] D. P. Hashim, N. T. Narayanan, J. M. Romo-Herrera, D. A. Cullen, M. G. Hahm, P. Lezzi, J. R. Suttle, D. Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, S. Ganguli, A. K. Roy, D. J. Smith, R. Vajtai, B. G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, P. M. Ajayan, «Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions,» *Scientific Reports*, vol. 2, p. 363, 2012.
- [71] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, J. P. Zhang, A. K. Cheetham, «Efficient route to large arrays of CNx nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 3932, 1999.
- [72] H. Jiang, D. Zhang, R. Wang, «Silicon-doped carbon nanotubes: a potential resource for the detection of chlorophenols/chlorophenoxy radicals,» *Nanotechnology*, vol. 20, p. 145501, 2009.
- [73] Y. Cao, H. Yu, J. Tan, F. Peng, H. Wang, J. Li, W. Zheng, N. B. Wong, «Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane,» *Carbon*, vol. 57, pp. 433-442, 2013.
- [74] M. Terrones, A. G. S. Filho, A. M. Rao, «Doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications,» de *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Springer, 2008, pp. 531-566.
- [75] E. Cruz-Silva, F. Lopez-Urias, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J. C. Charlier, V. Meunier, T. Mauricio, «Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus- and Phosphorus-Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes,» *ACS Nano*, vol. 3, pp. 1913-1921, 2009.
- [76] Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, «Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1096-1104, 2002.
- [77] A. B. Castle, E. Gracia-Espino, C. Nieto-Delgado, H. Terrones, M. Terrones, S. Hussain, «Hydroxyl-functionalized and n-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with

silver nanoparticles preserve cellular function,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 2458-2466, 2011.

- [78] P. Santhosh, A. Gopalan, K. P. Lee , «Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation,» *J. Catal.*, vol. 238, pp. 177-185, 2006.
- [79] P. M. F. J. Costa, K. S. Coleman, M. L. H. Green, «Influence of catalyst metal particles on the hydrogen sorption of single-walled carbon nanotube materials,» *Nanotechnology*, vol. 16, nº 4, pp. 512-517, 2005.
- [80] G. Q. Zhang, X. G. Zhang, Y. G. Wang, «A new air electrode based on carbon nanotubes and Ag-MnO₂ for metal air electrochemical cells,» *Carbon*, vol. 42, p. 3097, 2004.
- [81] Z. Y. Wu, L. G. Chen, G. L. Shen, Q. Yu, «Platinum nanoparticle-modified carbon fiber ultramicroelectrodes for mediator-free biosensing,» *Sens. Actuators B*, vol. 119, pp. 295-301, 2006.
- [82] Q. Zhao, N. M. Buongiorno, W. Lu, J. Bernholc, «Carbon nanotube-metal cluster composites: A new road to chemical sensors?,» *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 847-851, 2005.
- [83] W. Yuan, G. Jiang, J. Che, X. Qi, R. Xu, M. W. Chang, Y. Chen, S. Y. Lim, J. Dai, M. B. Chan-Park, «Deposition of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes grafted with hyperbranched poly(amidoamine) and their antimicrobial effects,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 18754–18759, nº 48, p. 112, 2008.
- [84] L. Zhao, Y. Shingaya, H. Tomimoto, Q. Huang, T. J. Nakayama , «Functionalized carbon nanotubes for pH sensors based on SERS,» *Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 4759-4761, 2008.
- [85] D. J. Guo, H. L. Li , «Highly dispersed Ag nanoparticles on functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution,» *Carbon*, vol. 43, pp. 1259-1264, 2005.
- [86] E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J. J. Pireaux, E. Llobet , «Metal-decorated multi-wall carbon nanotubes for low temperature gas sensing,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8322-8327, 2007.
- [87] B. Xue, B. P. Chen, Q. Hong, J. Y. Lin, K. L. Tan, «Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes,» *J. Mater. Chem.*, vol. 11, pp. 2378-2381, 2001.
- [88] G. W. Yang, G. Y. Gao, C. Wang, C. L. Xu, H. L. Li, «Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation,» *Carbon*, vol. 46, pp. 747-752, 2008.
- [89] P. Gunawan, C. Guan, X. Song, Q. Zhang, S. S. J. Leong, C. Tang, Y. Chen, M. B. Chan-Park, M. W. Chang, K. Wang, R. Xu, «Hollow FiberMembrane Decorated with Ag/MWNTs: Toward Effective Water Disinfection and Biofouling Control,» *ACS Nano*, vol. 5, nº 12, pp. 10033-10040, 2011.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [90] K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. H. Chen, I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, A. T. S. Wee, «Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 409, pp. 85-88, 2005.
- [91] Y. C. Chen, R. J. Young, J. V. Macpherson, N. R. Wilson, «Single-Walled Carbon Nanotube Networks Decorated with Silver Nanoparticles: A Novel Graded SERS Substrate,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 16167-16173, 2007.
- [92] Y. C. Chen, R. J. Young, J. V. Macpherson, N. R. Wilson, «Single-Walled Carbon Nanotube Networks Decorated with Silver Nanoparticles: A Novel Graded SERS Substrate,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 16167-16173, 2007.
- [93] E. Gracia-Espino, G. Hu, A. Shchukarev, T. Wagberg , «Understanding the Interface of Six-Shell Cuboctahedral and Icosahedral Palladium Clusters on Reduced Graphene Oxide: Experimental and Theoretical Study,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 6626-6633, 2014.
- [94] S. Park, H. R. Kim, J. Kim, C. Jung, C. K. Rhee, K. Kwon, Y. Kim, «Assembly of strands of multiwall carbon nanotubes and gold nanoparticles using alkanedithiols,» *Carbon*, vol. 49, nº 2, pp. 487-494, 2011.
- [95] Y. T. Kim, T. Mitani, «Surface thiolation of carbón nanotubes as supports: A promising route for the high dispersión on Pt nanoparticles for electrocatalysts,» *J. Catal.*, vol. 238, pp. 394-401, 2006.
- [96] Z. Wang, H. Liu, L. Chen, L. Chou, X. Wang , «Green and facile synthesis of carbon nanotube supported Pd nanoparticle catalysts and their application in the hydrogenation of nitrobenzene,» *J Mat Res 2013;28(10):1326-1333.* , vol. 28, nº 10, pp. 1326-1333, 2013.
- [97] T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, «Facile and green synthesis of palladium nanoparticles-graphene-carbon nanotube material with high catalytic activity,» *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2527, 2013.
- [98] H. Li, L. Han, J. Cooper-White, I. Kim, «Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol,» *Green Chem.*, vol. 14, pp. 586-591, 2012.
- [99] C. T. Hsieh, Y. S. Chang, K. M. Yin, «Pt-Sn Nanoparticles decorated carbon nanotubes as electrocatalysts with enhanced catalytic activity,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 15478-15486, 2013.
- [100] C. T. Hsieh, W. Y. Chen, I. L. Chen, A. K. Roy, «Deposition and activity stability of Pt-Co catalysts on carbon nanotube-based electrodes prepared by microwave-assisted synthesis,» *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 94-102, 2012.
- [101] H. He, C. Gao , «Synthesis of Fe₃O₄/Pt Nanoparticles decorated carbon nanotubes and

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

their use as magnetically recyclable catalysts,» *J. Nanomater.*, vol. 13, nº 12-13, pp. 1-10, 2011.

- [102] H. Li, J. J. Cooper-White, «Hyperbranched polymer mediated fabrication of water soluble carbon nanotube–metal nanoparticle hybrids,» *Nanoscale*, vol. 5, pp. 2915-2920, 2013.
- [103] M. Scarselli, C. Scilletta, F. Tombolini, P. Castrucci, M. Diociaiuti, S. Casciardi, E. Gatto, M. Venanzi, M. D. Crescenzi, «Multiwall carbon nanotubes decorated with copper nanoparticles: effect on the photocurrent response,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 5860-5864, 2009.
- [104] X. Liao, S. Lu, S. Huang, «Preparation of copper/carbon sphere composites with excellent electrocatalytic activity toward glucose,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 11274-11280, 2012.
- [105] K. B. Male, S. Hrapovic, Y. Liu, D. Wang, J. H. T. Luong, «Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 516, pp. 35-41, 2004.
- [106] A. Pop, F. Manea, C. Orha, S. Motoc, E. Ilinoiu, N. Vasilcsin, J. Schoonman, «Copper-decorated carbon nanotubes-based composite electrodes for nonenzymatic detection of glucose,» *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, nº 1, p. 266, 2012.
- [107] M. Shim, N. Wong, K. Shi, R. J. Chen, Y. Li, H. Dai, «Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition,» *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 285-288, 2002.
- [108] A. Star, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner, «Electronic detection of specific protein binding using nanotube FET devices,» *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 459-463, 2003.
- [109] V. Mittal, *Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface modifications*, 2011: CRC Press.
- [110] X. H. Peng, J. Y. Chen, J. A. Misewich, S. S. Wong, «Carbon nanotube-nanocrystal heterostructures,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, nº 4, pp. 1076-1098, 2009.
- [111] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, «Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications,» *Small*, vol. 2, nº 2, pp. 182-193, 2006.
- [112] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldie, M. Prato, «Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 2679-2694, 2007.
- [113] B. M. Quinn, C. Dekker, S. G. Lemay, «Electrodeposition of noble metal nanoparticles on carbon nanotubes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 6146-6147, 2005.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [114] X. Wang, H. Wang, N. Coombs, M. A. Winnik, I. Manners, «Redox-Induced Synthesis and Encapsulation of Metal Nanoparticles in Shell-Cross-Linked Organometallic Nanotubes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 8924, 2005.
- [115] S. Banerjee, S. S. Wong, «Structural characterization, optical properties, and improved solubility of carbon nanotubes functionalized with Wilkinson's catalyst,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 8940, 2002.
- [116] B. Pan, D. Cui, R. He, F. Gao, Y. Zhang, «Covalent attachment of quantum dot on carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 417, pp. 419-424, 2006.
- [117] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, «Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: synthesis and applications,» *Nano Today*, vol. 6, pp. 75-90, 2011.
- [118] C. Lu, A. Akey, W. Wang, I. P. Herman, «Versatile Formation of CdSe Nanoparticle-Single Walled Carbon Nanotube Hybrid Structures,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 3446-3447, 2009.
- [119] B. Kim, W. M. Sigmund, «Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites,» *Langmuir*, vol. 20, pp. 8239-8242, 2004.
- [120] K. A. Mahmoud, S. Hrapovic, J. H. T. Luong, «Picomolar Detection of Protease Using Peptide/Single Walled Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle-Modified Electrode,» *ACS Nano*, vol. 2, nº 5, pp. 1051-1057, 2008.
- [121] X. Hu, T. Wang, X. Qu, S. Dong, «In Situ Synthesis and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube/Au Nanoparticle Composite Materials,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 853-857, 2006.
- [122] A. Zamudio, A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, F. Lupo, M. Rihle, D. J. Smith, H. Terrones, D. Díaz, M. Terrones, «Efficient Anchoring of Silver Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanotubes,» *Small*, vol. 2, nº 3, pp. 346-350, 2006.
- [123] H. Zhang, H. Cui, «Synthesis and Characterization of Functionalized Ionic Liquid-Stabilized Metal (Gold and Platinum) Nanoparticles and Metal Nanoparticle/Carbon Nanotube Hybrids,» *Langmuir*, vol. 25, pp. 2604-2612, 2009.
- [124] F. Gu, C. Li, S. Wang, «Solution-Chemical Synthesis of Carbon Nanotube/ZnS Nanoparticle Core/Shell Heterostructures,» *Inorganic Chemistry*, vol. 46, nº 13, pp. 5343-5348, 2007.
- [125] J. Cui, C. P. Daghlán, U. J. Gibson, «Gold Nanoparticle Mediated Formation of Aligned Nanotube Composite Films,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 11456-11460, 2005.
- [126] J. G. Zhou, H. T. Fang, J. M. Maley, J. Y. P. Ko, M. Murphy, Y. Chu, R. Sammynaiken, T. K. Sham, «An X-ray Absorption, Photoemission, and Raman Study of the Interaction between SnO₂ Nanoparticle and Carbon Nanotube,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 611,

2009.

- [127] Y. Fu, L. Zhang, G. Chen, «Preparation of a carbon nanotube-copper nanoparticle hybrid by chemical reduction for use in the electrochemical sensing of carbohydrates,» *Carbon*, vol. 50, pp. 2563-2570, 2012.
- [128] A. K. Geim, «Graphene: Status and Prospects,» *Science*, vol. 324, nº 5934, pp. 1530-1534, 2009.
- [129] A. K. Geim, K. S. Novoselov, «The Rise of Graphene,» *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [130] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. L. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A. A. Firsov, «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,» *Nature*, vol. 438, pp. 197-200, 2005.
- [131] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, «Graphene: The new two-dimensional nanomaterial,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, pp. 7752-7777, 2009.
- [132] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, «Room-temperature quantum hall effect in graphene,» *Science*, vol. 315, p. 1379, 2007.
- [133] S. K. Saha, R. C. Chandrakanth, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, «Mechanisms of molecular doping of graphene: A first-principles study,» *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 80, nº 6, pp. 155414-155419, 2009.
- [134] P. V. Kamat, «Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, nº 2, pp. 520-527, 2009.
- [135] J. Granatier, P. Lazar, R. Prucek, K. Safarova, R. Zboril, M. Otyepka, P. Hobza, «Interaction of Graphene and Arenes with Noble Metals,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, nº 26, pp. 14151-14162, 2012.
- [136] A. K. Manna, S.K. Pati, «Doping single-walled carbon nanotubes through molecular charge-transfer: a theoretical study,» *Nanoscale*, vol. 2, nº 7, pp. 1190-1195, 2010.
- [137] K. S. Subrahmanyam, A. K. Manna, S. K. Pati, C. N. R. Rao, «A study of graphene decorated with metal nanoparticles,» *Chemical Physics Letters*, vol. 497, nº 1, pp. 70-75, 2010.
- [138] Y. Si, E. T. Samulski, «Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles,» *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 6792-6797, 2008.
- [139] J. Ma, J. Zhang, Z. Xiong, Y. Yong, X. S. Zhao, «Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp.

3350-3352, 2010.

- [140] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, «Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, nº 29, pp. 13857-13870, 2005.
- [141] Z. Luo, L. A. Somers, Y. Dan, T. Ly, N. J. Kybert, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, «Size-selective nanoparticle growth on few-layer graphene films,» *Nano letters*, vol. 10, nº 3, pp. 777-781, 2010.
- [142] X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, L. A. Archer, «Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity,» *Advanced Materials*, vol. 18, nº 17, pp. 2325-2329, 2006.
- [143] C. Chen, W. Cai, M. Long, B. Zhou, Y. Wu, D. Wu, Y. Fe, «Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 11, p. 6425, 2010.
- [144] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, S. Yang, X. Lu, «In situ synthesis of high-loading Li₄Ti₅O₁₂-graphene hybrid nanostructures for high rate lithium ion batteries,» *Nanoscale*, vol. 3, nº 2, pp. 572-574, 2011.
- [145] H. Jabeen, V. Chandra, S. Jung, J. W. Lee, K. S. Kim, S. B. Kim, «Enhanced Cr(vi) removal using iron nanoparticle decorated graphene,» *Nanoscale*, vol. 3, nº 9, pp. 3583-3585, 2011.
- [146] S. W. Bain, Z. Ma, Z. M. Cui, L. S. Zhang, F. Niu, W. G. Song, «Synthesis of micrometer-sized nanostructured magnesium oxide and its high catalytic activity in the Claisen-Schmidt condensation reaction,» *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 11340–11344. , vol. 112, pp. 11340-11344, 2008.
- [147] H. Wang, L. F. Cui, Y. Yang, H. Sanchez Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai, «Mn₃O₄- graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, nº 40, pp. 13978-13980, 2010.
- [148] J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, «Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes,» *Carbon*, vol. 48, nº 13, pp. 3825-3833, 2010.
- [149] Z. S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H. M. Cheng, «Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance,» *ACS Nano*, vol. 4, nº 6, pp. 3187-3194, 2010.
- [150] J. Zhu, T. Zhu, X. Zhou, Y. Zhang, X. W. Lou, X. Chen, H. Zhang, H. H. Hng, Q. Yan, «Facile synthesis of metal oxide/reduced graphene oxide hybrids with high lithium storage capacity and stable cyclability,» *Nanoscale*, vol. 3, nº 3, pp. 1084-1089, 2011.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [151] M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang and T. Wang, «Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 5538-5543, 2010.
- [152] E Gao, W Wang, M Shang, J Xu, «Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi₂WO₆ composite,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, nº 7, pp. 2887-2893, 2011.
- [153] G. Williams, P. V. Kamat, «TiO₂-graphene nanocomposites UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide,» *Langmuir*, vol. 2, pp. 13869-13873, 2009.
- [154] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, S. Yang, X. Lu , «In situ synthesis of high-loading Li₄Ti₅O₁₂-graphene hybrid nanostructures for high rate lithium ion batteries,» *Nanoscale*, vol. 3, nº 2, pp. 572-574, 2011.
- [155] A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong, Y. Liu , «A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials,» *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 103-106, 2010.
- [156] P. Wang, T. Jiang, C. Zhu, Y. Zhai, D. Wang, S. Dong , «One-step, solvothermal synthesis of graphene-CdS and graphene-ZnS quantum dot nanocomposites and their interesting photovoltaic properties,» *Nano Res.*, vol. 3, pp. 794-799, 2010.
- [157] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, «TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide,» *ACS Nano*, vol. 2, pp. 1487-1491, 2008.
- [158] B. S. Kong, J. X. Geng, H. T. Jung, «ayer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions,» *Chem. Commun.*, pp. 2174-2176, 2009.
- [159] R. Muszynski, B. Seger, P. V. J. Kamat, «Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, nº 14, pp. 5263-5266, 2008.
- [160] E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, I. Honma, «Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface,» *Nano Lett.*, vol. 9, nº 6, pp. 2255-2259, 2009.
- [161] Luo, Z. T.; L. A. Somers, Y. P. Dan, T. Ly, N. J. Kybert, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, «Size-selective nanoparticle growth on few-layer graphene films,» *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 777-781, 2010.
- [162] H.M.A. Hassan, V. Abdelsayed, A.E.R. Khder, K.M. AbouZeid, J. Turner, M.S. El- Shall, S.I. Al-Resayes, A. El-Azhary, «Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media,» *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 3832-3837, 2009.

Capítulo 1.5. Introducción a las nanopartículas y decoración de nanomateriales de carbono

- [163] A. R. Siamaki, A. S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall, B. F. Gupton, «Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: a highly active and recyclable catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions,» *J. Catalysis*, vol. 279, pp. 1-11, 2011.
- [164] A. B. Panda, G. P. Glaspell, M. S. El-Shall, «Microwave synthesis and optical properties of uniform nanorods and nanoplates of rare earth oxides,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 1861-1864, 2007.
- [165] V. Abdelsayed, A. Aljarash, M. S. El-Shall, Z. A. Al Othman, A. H. Alghamdi, «Microwave synthesis of bimetallic nanoalloys and CO oxidation on ceria-supported nanoalloys,» *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 2825-2834, 2009.

1.6.1 Materiales Nanocompuestos

Para iniciar esta sección se definirá primeramente la palabra compuesto que significa "algo que está constituido por diferentes piezas o sustancias distintas" [1].

En sí, un material compuesto puede definirse como aquel en el que dos o más materiales (multifásicos) se unen entre sí para formar un tercer material [2], en el que sus componentes son químicamente distintos y separados por una interfaz fácil de distinguir; dichos componentes tienen una escala física mayor de aproximadamente $1 \times 10^{-6} \text{m}$ y están unidos entre sí vía atómica y / o a nivel molecular. Las propiedades de un material compuesto revelan un material diferente al de los materiales heterogéneos que lo conforman, que se traduce en la mejora de las propiedades de sus componentes individuales [3, 4, 5, 6].

Los dos componentes principales de un material compuesto son un refuerzo y una matriz (fase continua) [7]. Pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Tipo de refuerzo: partículas, fibra corta, o fibra de refuerzo continua.
- Tipo de material de la matriz utilizada: metal (resistencia y rigidez intermedia pero de alta ductilidad), cerámica (alta resistencia y rigidez, pero son frágiles) o matriz polimérica (baja resistencia y rigidez); generalmente los materiales compuestos se clasifican a menudo sobre la base del material de matriz utilizado, en lugar del material de refuerzo.
- Orientación del material de refuerzo: unidireccional, tejido, trenzado, o por alguna combinación de los mismos, en donde el tipo y la cantidad del refuerzo determinan las propiedades finales.

Cabe mencionar que en todos los compuestos, el refuerzo está incrustado dentro de la matriz, y es el que generalmente otorga la rigidez y la resistencia de un material compuesto, mientras que la matriz proporciona la estabilidad térmica, además de proporcionar la forma física del material compuesto, que a su vez sirve para unir el material de refuerzo entre sí a fin de protegerlo de entornos agresivos o daños mecánicos [2].

Por otra parte, la idea de la miniaturización de la escala es interesante por el cambio de las propiedades de los nanomateriales en comparación con los materiales en masa [8] y ha dado lugar al desarrollo de lo que hoy se conoce como materiales nanocompuestos.

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

Los nanocompuestos son materiales o estructuras sólidas formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones una escala nanométrica [9]. Entre las ventajas del uso de nanomateriales está la posibilidad de aumentar la interacción entre las fases, donde las interfaces son capaces de dominar las propiedades del compuesto, debido a su tamaño nanométrico [10, 11].

No obstante, uno de los mayores retos es el construir una correlación proceso–estructura para predecir las propiedades finales del compuesto [12], aunado al desarrollo de técnicas innovadoras que faciliten la incorporación, dispersión y distribución de estos nanomateriales de refuerzo para una correcta unión con la matriz, en donde las propiedades de los nanocompuestos dependen de su morfología, de sus características interfaciales y no solo de sus patrones iniciales [13]. A su vez, la morfología de los nanocompuestos depende del método de mezclado y de su dispersión.

Las aplicaciones más comunes de estos materiales se encuentran en el área de la electrónica, industria aeroespacial y el área de transportes, entre otros [6].

1.6.2 Polímeros

Como se mencionó anteriormente, una de las matrices más usadas en los materiales nanocompuestos son los polímeros.

El término "polímero" viene de las palabras griegas poli (que significa "muchos") y meros (que significa "unidades") [2].

Los polímeros (Figura 1.6.1) son moléculas muy grandes (macromolécula) compuestas por la unión covalente de muchas moléculas repetidas más pequeñas (monómeros), que forman su unidad estructural, cuyos pesos moleculares varían de aproximadamente 10^3 a 10^7 [14, 15].

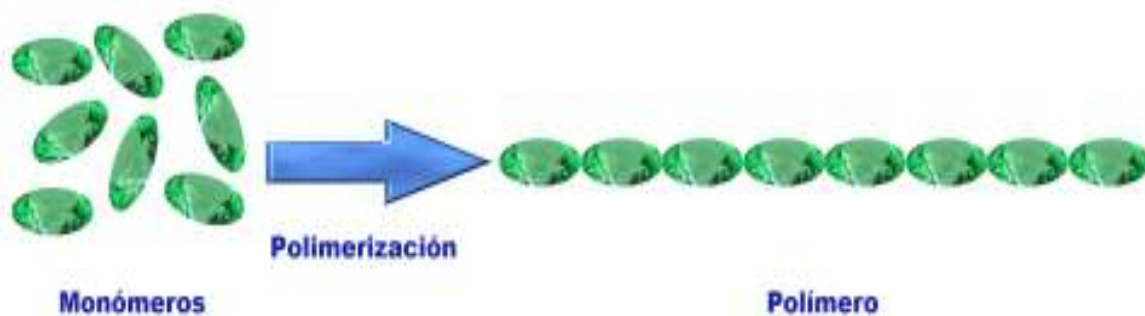


Figura 1.6.1. Representación esquemática de un polímero.

Entre las propiedades de los polímeros se encuentran que son buenos dieléctricos con propiedades físicas y químicas estables [16]. Su modificación con diferentes refuerzos principalmente los nanorefuerzos [17, 18, 19, 20] se utiliza para alterar sus propiedades mecánicas, eléctricas, entre otras [21], las cuales están intrínsecamente ligadas a la naturaleza, composición, morfología y concentración del refuerzo en la matriz, entre otros factores [22].

1.6.3 Refuerzo de Matrices poliméricas con nanotubos de carbono

Debido a las propiedades intrínsecas de los nanotubos, se ha propuesto su uso como nanorefuerzos de matrices poliméricas y a su vez el mejoramiento de las propiedades de los polímeros, en donde dichos nanocompuestos pueden ser logrados a través de una buena dispersión y/o una adecuada modificación superficial de los nanotubos utilizando diferentes métodos de síntesis como mezcla de masa fundida, polimerización in situ y la mezcla en solución, técnicas que se profundizarán más adelante en este apartado.

No obstante, la incorporación de nanotubos en compuestos poliméricos está en sus inicios dirigiéndose hacia la producción de materiales compuestos de CNT / polímero para aplicaciones funcionales y estructurales [23, 24].

Aún se están estudiando diferentes métodos de incorporación de los nanotubos en polímeros, a fin de evitar dificultades relacionadas a su alta relación de aspecto, pequeño tamaño y a su tendencia a la aglomeración formando racimos de nanotubos de carbono. La dispersión de nanotubos de carbono es bastante compleja debido a su pequeño diámetro, alta relación de aspecto (> 1000) y un área superficial elevada, en torno a $200 - 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [25].

La capacidad para la dispersión y la disposición de nanotubos en un polímero pueden ser parámetros de procesamiento crítico para el control de propiedades, siendo el más importante la dispersión pues su aglomeración en matrices poliméricas crea defectos que limitan la eficiencia con la que los nanotubos llevan la carga [26]. La dispersión de los refuerzos así como las interacciones interfaciales han demostrado ser parámetros cruciales para el mejoramiento de propiedades mecánicas [23, 27]. Se ha demostrado que los aglomerados empeoran las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos en comparación con las predicciones teóricas con nanotubos de carbono individuales [28, 29, 30], todo esto debido a la falta de unión interfacial del refuerzo y la matriz [31] aunada a la química inerte de los nanotubos [32].

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

La dispersión de los nanorefuerzos tiene una doble vertiente; por una parte es deseable una cierta atracción entre los nanotubos individuales para lograr crear una red de percolación con los nanotubos conectados; por otra parte, no es deseable que esta interacción sea tan fuerte como para causar la formación de grumos [33].

Además de todas estas características intrínsecas de los nanotubos, su síntesis también puede dar como resultado tubos con mayor facilidad de dispersión o no. Ejemplo de esto son los nanotubos crecidos por CVD que se dispersan más fácilmente y tienden a una menor aglomeración, mientras que los nanotubos sintetizados por arco de descarga no se dispersan tan bien [25].

La dispersión efectiva de nanotubos se ha logrado en polímeros tales como polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), polietileno de alta densidad, PAN, PVA, e IPP [34, 35], donde se observa un aumento de la absorción de energía o la tenacidad del material compuesto [36]; esto indica claramente que la transferencia de energía mecánica en la interfase (con un tamaño de aproximadamente 500 nm [23]) nanotubo-polímero es crítica [37].

De todo lo anterior, se puede resumir que la dispersión del nanorefuerzo en matrices poliméricas es de primordial importancia, por lo que a continuación se centraran las siguientes secciones en la parte de la dispersión e incorporación de nanotubos de carbono en matrices poliméricas.

No obstante, antes de profundizar en las técnicas de dispersión, a continuación en la Figura 1.6.5, se muestra un diagrama acerca de las técnicas de manufactura de los nanocompuestos poliméricos a base de nanotubos.

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos



Figura 1.6.5. Representación esquemática de las diversas maneras en que los nanotubos se mezclan con polímeros para la fabricación de materiales nanocompuestos [38].

1.6.4 Técnicas de dispersión

La dispersión se logra en dos escalas: longitud (μm) y diámetro de los nanotubos (nm), en donde a una escala nanométrica, los nanotubos tienden a su aglomeración paralela de los unos a los otros.

Al respecto de esto, en la literatura se pueden encontrar diferentes métodos desarrollados para la dispersión de nanotubos en una matriz polimérica [39, 40, 41], ya sea mediante métodos mecánicos y/o químicos, y mediante el uso de agentes tensioactivos [42], por la funcionalización de sus extremos finales con aminas alifáticas largas [43], coagulación [44], mezcla en masa fundida [45, 46], polimerización en mini emulsión in situ [47], o por funcionalización de las paredes laterales [48] con flúor [49] o alcanos [50], oxidación [51] o el uso de surfactantes [52]. Todos estos métodos han dado lugar a suspensiones estables de los nanotubos.

El objetivo final de estas condiciones de procesamiento es separar los nanotubos individuales a fin de obtener una dispersión homogénea, mientras que la funcionalización química se destina a traer un poco de adherencia entre los nanotubos y el polímero, permitiendo así la transferencia de la tensión efectiva en la interfase y la matriz polimérica. En la interfase son de primordial importancia los enlaces covalentes o no covalentes de los grupos funcionales con el fin de mejorar la solubilidad y capacidad de procesamiento de los CNT en medios orgánicos.

Sin embargo, ninguno de estos métodos es ideal para el procesamiento de nanomateriales compuestos, ya que la funcionalización de los extremos limita otras modificaciones químicas para el control de la unión con la matriz, y la modificación de las paredes laterales puede afectar a las propiedades mecánicas [53].

Los métodos de dispersión más usados son:

- Ultrasonidos
- Calandra
- Molino de Bolas
- Mezclado y Extrusión

Todos estos métodos tienen sus propias ventajas y limitaciones, llegando algunos a lograr una mejora significativa en las propiedades del nanocompuesto [8].

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados anteriormente se puede establecer como criterio para la separación eficaz la energía suministrada (o, para ser más precisos, la densidad de energía local) de la técnica de mezclado elegida, que ha de ser mayor que

la energía de enlace de los agregados de CNT (para ser más precisos, la energía por volumen local del contacto). Por otro lado, para retener la morfología de los nanotubos de carbono individuales, la energía suministrada también debe ser menor que la cantidad requerida para fracturar un nanotubo. Por lo tanto, una técnica de separación ideal debe suministrar una densidad de energía entre la energía de enlace de los agregados (límite inferior), y la resistencia a la fractura de los nanotubos individuales (límite superior) [54].

Los ultrasonidos es el método más utilizado para la dispersión de nanotubos [55, 56, 57], que consisten en la aplicación de energía de ultrasonidos para agitar los nanotubos en una solución; funciona sobre el principio de generar ondas de presión de frecuencia correspondiente a las ondas sonoras. Las ondas de baja presión conducen a la formación de burbujas que tienen una presión interna inferior a la presión atmosférica, mientras que las ondas de alta presión causan un colapso violento de las burbujas. Las burbujas se propagan a través de una serie de compresiones y expansiones (proceso denominado cavitación), en donde la producción de estas ondas de choque promueve el "desaglomerado" de nanotubos individuales, lo que resulta en la separación de las nanotubos, mientras que el colapso de las burbujas de cavitación causan una velocidad de deformación de hasta 10^9 s^{-1} [58, 59]. Los ultrasonidos pueden manejar temperaturas locales superiores a 5000K y unas fuerzas de cizallamiento que se encuentran en el rango de las decenas de los gigapascals [57].

En este método de dispersión, normalmente se usan dos diferentes tipos de aparatos: un baño de ultrasonidos (cavitación uniforme) o una sonda ultrasónica a veces llamada cuerno ultrasónico (fuerzas localizadas).

La calandra comúnmente conocida como molino de tres rodillos, es una máquina que emplea la fuerza de corte creada por los rodillos para romper agregados y mezclar, dispersar o homogeneizar materiales viscosos [58, 59].

El calandrado en general consiste en una máquina que trabaja en segmentos cíclicos. Consiste en tres rodillos cilíndricos adyacentes que giran a velocidades diferentes; el primer y tercer rodillo giran en la misma dirección mientras que el rodillo central gira en la dirección opuesta. La distancia entre rodillos se puede regular en el intervalo 500-5um [60, 61]. La calandra es capaz de desaglomerar nanotubos [62] y conseguir una distribución de tamaño controlable [60], en sí es una técnica prometedora para lograr una buena dispersión entre nanotubos y polímeros [63] incluso superior en comparación con ultrasonidos [64].

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

La molienda de bolas es un método usado para moler materiales en polvo cuya aplicación se ha extendido a los nanomateriales de carbono [65, 66, 67]; es capaz de suspender nanotubos [68] e incluso ha sido utilizado para lograr funcionalización in situ con CNT [69, 70]. El uso de la molienda con bolas en una atmósfera específica permite la introducción de grupos funcionales tales como tiol, amina, amida, cloruro, carbonilo, cloruro de tiometoxi y acilo, en los nanotubos de carbono [71].

Este método puede llevarse a cabo usando un molino de bolas planetario en el que el polvo de nanotubos se introduce en un recipiente giratorio donde la rotación (10-100 Hz) genera una alta presión local debida a la colisión entre las diminutas bolas rígidas (cerámica, piedras de pedernal y acero inoxidable) que reducen el material a un polvo fino. Generalmente se mezclan bolas de diferentes tamaños para garantizar una molienda continúa en los huecos entre las bolas más grandes.

En términos generales, es una técnica eficaz para la dispersión ya que se pueden regular adecuadamente parámetros como la velocidad de rotación, tiempo de molienda y tamaño de los polvos de partida [72].

La extrusión es una técnica popular para dispersar los nanotubos de carbono en polímeros sólidos, donde tornillos gemelos giran a alta velocidad en co-rotación o en contrarrotación, con la finalidad de que los pellets y los nanotubos de carbono sean mezclados en estado fundido. El tamaño, forma de la hélice y la velocidad de rotación son parámetros a controlar para mejorar los resultados de dispersión. Esta técnica puede ayudar a romper los cúmulos de nanotubos al igual que alinear estos a lo largo de la dirección de deformación, lo que resulta en la dispersión de nanotubos y polímero [73] mejorando las propiedades mecánicas [74, 75].

1.6.5 Resumen de las diferentes técnicas de dispersión

A continuación se presenta un cuadro comparativo de las diversas técnicas para la dispersión de nanotubos en matrices poliméricas.

Técnica	Daño CNTs	Matrices poliméricas	Factores
Ultrasonificación	Sí	Baja viscosidad, polímeros, oligómeros y monómeros	Potencia, modo y tiempo
Calandrado	No, alineamiento	Polímero o monómero	Velocidad de rotación, distancia entre rodillos
Molino de Bolas	Sí	Polvo	Tiempo, rotación, tamaño de bolas, radio
Mezclado y Extrusión	No	Polímero soluble, baja viscosidad, termoplásticos	Tamaño y forma, Temperatura, velocidad y tiempo

Tabla 1.6.1. Resumen de las técnicas de dispersión para nanotubos en nanocompuestos poliméricos.

Entre los daños físicos de la superficie de los nanotubos ocasionados por estos métodos está la generación de defectos [76], reducción de su tamaño [76, 77] e incluso llegar a producir la exfoliación de sus capas gráficas [76], o, en casos extremos, destruir las capas de grafeno de CNT convirtiendo a los nanotubos en nanofibras de carbono amorfo [78]. Todas estas variaciones en cuanto a la morfología de los nanotubos resultan a su vez en una degradación de sus propiedades mecánicas y eléctricas que podría deteriorar tanto las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales compuestos CNT/ polímero.

1.6.6 Referencias

- [1] V. K. S. Choo, Fundamentals of Composite Materials, Knowen Academic Press, 1990.
- [2] M. E. Tuttle, Structural Analysis of Polymeric Composite Material, CRC Press, 2004.
- [3] W. D. Callister, Materials Science and Engineering: an introduction., John Wiley & Sons, 1994.
- [4] K. K. Chawla, Composite Materials: Science and Technology, Springer Verlag, 1987.
- [5] A. Hashim, Advances in Nanocomposite Technology, InTech, 2011.
- [6] D. Gay, S. V. Hoa, S. W. Tsai, Composite Materials Design and Applications, CRC Press, 2003.
- [7] F.C. Campbell, Structural Composite Materials, ASM International, 2010.
- [8] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley, 2003.
- [9] W. V. Kotlensky, «Deposition of pyrolytic carbon in porous solid,» *Chem. Phys. Carbon*, vol. 9, pp. 173-262, 1973.
- [10] R. K. Gupta, E. Kennel, K. J. Kim, Polymer Nanocomposites Handbook, CRC Press, 2010.
- [11] A. Öchsner, A. Shokuhfar, New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials, Novel Principles and Techniques, Springer, 2013.
- [12] A. González, A. Romo, Memoria 2005, Ediciones de la Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.
- [13] M. Kanatzidis, «Conductive Polymers,» *Chemical & Engineering News*, vol. 36, p. 54, 1990.
- [14] E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, Handbook of Polymer synthesis, characterization and processing, Wiley, 2013.
- [15] R. O. Ebewele, Polymer Science and Technology, 2000: CRC Press.
- [16] X. Xia, S. Cai, C. Xie, «Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 95, pp. 122-129, 2006.
- [17] J. I. Hong, L. S. Schadler, R. W. Siegel, «Rescaled electrical properties of ZnO low density polyethylene nanocomposites,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, nº 12, pp. 1956-1958, 2003.
- [18] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, «Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties,» *Russian Chemical Reviews*, vol. 74, nº 6, pp. 489-

520, 2005.

- [19] S. P. Gubin, G. Y. Yurkov, I. D. Kosobudsky, «Nanomaterials based on metalcontaining nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers,» *International Journal of Materials and Product Technology*, vol. 23, nº 1-2, pp. 2-25, 2005.
- [20] X. M. Lin, A. C. S. Samia, «Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 305, pp. 100-109, 2006.
- [21] C. Brosseau, P. Quéffélec, P. Talbot, «Microwave characterization of filled polymers,» *J. Appl. Phys.*, vol. 89, nº 8, pp. 4532-4540, 2001.
- [22] B. Attaf, *Advances in Composite Materials for medicine and nanotechnology*, InTech, 2011.
- [23] E. T. Thostenson, Z. F. Ren, T. W. Chou , «Advances in the science and technology of CNTs and their composites: a review,» *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001.
- [24] J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gunko , «Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes,» *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 689-706, 2006.
- [25] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, «Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis,» *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 253, pp. 337-358, 2003.
- [26] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, «Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites,» *Applied physics letters*, vol. 76, nº 20, pp. 2868-2870, 2000.
- [27] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, «Polymer NanocompositesContaining Carbon Nanotubes,» *Macromolecules*2006, 39, 5194-5205., vol. 39, pp. 5194-5205, 2006.
- [28] M. K. Yeh, N. H. Tai, J. H. Liu, «Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 44, pp. 1-9, 2006.
- [29] R. G. De Villoria, A. Miravete, «Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites,» *Acta Mater.*, vol. 55, pp. 3025-3031, 2007.
- [30] G. Yu, A. Cao, C. M. Lieber, «Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes,» *Nature Nanotech.*, vol. 2, pp. 372-377, 2007.
- [31] C. W. Nan, Z. Shi, Y. Lin, «Capillary-induced filling of carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 375, p. 666, 2003.
- [32] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barren, K. Hedicke, W. J. Blau, «Mechanical and Thermal Properties of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 5123-5125, 2002.

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

- [33] B. Vigolo, C. Coulon, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, «An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes,» *Science*, vol. 309, nº 5736, pp. 920-923, 2005.
- [34] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W. Blau, «Morphological properties and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 5123-5125, 2002.
- [35] E. Assouline, A. Lustiger, A. H. Barber, C. A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, H. D. Wagner, «Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites,» *Polym. Sci., Part B*, vol. 41, nº 5, pp. 520-527, 2003.
- [36] M. Cadek, «Investigations on Toughening of Novel Epoxy Resins for Solid Insulations (Thesis),» University of Applied Science Darmstadt, 2000.
- [37] Y. Ren, F. Li, H. M. Cheng, K. Liao, «Tension–tension fatigue behavior of unidirectional single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composite,» *Carbon*, vol. 41, pp. 2159-2179, 2003.
- [38] B. P. Grady, *Carbon Nanotube-Polymer Composites, Manufacture, Properties, and Applications*, Wiley, 2011.
- [39] O. Breuer, U. Sundararaj, «Big returns from small fibers: a review of polymer/ carbon nanotube composites,» *Polym. Compos.*, vol. 25, pp. 630-645, 2004.
- [40] X. L. Xie, Y. W. Mai, X. P. Zhou, «Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review,» *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 49, pp. 89-112, 2005.
- [41] J. Wu, D. D. L. Chung, «Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy,» *Carbon*, vol. 42, pp. 3039-3042, 2004.
- [42] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez- Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, «Fullerene pipes,» *Science*, vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [43] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, «Solution properties of single-walled carbon nanotubes,» *Science*, vol. 252, nº 5386, pp. 95-98, 1998.
- [44] F. Du, J. E. Fischer, K. I Winey , «A coagulation method to prepare single-walled carbon nanotube/PMMA composites and their modulus, electrical conductivity and thermal stability,» *J. Polymer Science B: Polymer Physics*, vol. 41, p. 3333, 2003.
- [45] W. E. Dondero, R. E. Gorga, «Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding,» *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 44, p. 864, 2006.
- [46] J. Y. Kim, H. S. Park, S. H. Kim, «Multiwall-Carbon-Nanotube-Reinforced Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by Melt Compounding,» *Journal of Applied Polymer*

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

Science, vol. 103, pp. 1450-1457, 2007.

- [47] H. J. Barraza, F. Pompeo, E. A. O'Rear, D. E. Resasco , «SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization,» *Nano Letters* 2002;2:797., vol. 2, pp. 797-802, 2002.
- [48] T. Ramanathan, H. Liu, L. C. Brinson , «Functionalized SWNT/Polymer Nanocomposites for Dramatic Property Improvement,» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 43, pp. 2269-2279, 2005.
- [49] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, «Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents,» *J. Phys. Chem. B.*, vol. 103, pp. 4318-4322, 1999.
- [50] P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, «Reversible sidewall functionalization of buckytubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 310, pp. 367-372, 1999.
- [51] J. Kwon, H. Kim , «Comparison of the properties of waterborne polyurethane/multiwalled carbon nanotube and acid-treated multiwalled carbon nanotube composites prepared by in situ polymerization,» *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 43, nº 17, pp. 3973-3985, 2005.
- [52] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise, J. S. Young , «Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites,» *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1049-1052, 2000.
- [53] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, M. Korobov, «Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes,» *J. Phys. Chem. B.*, vol. 104, nº 38, pp. 8911-8915, 2000.
- [54] Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, «Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties,» *Polymers*, vol. 4, pp. 275-295, 2012.
- [55] T. Q. Nguyen, Q. Z. Liang, H. H. Kausch , «Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation: A comparative study,» *Polymer*, vol. 38, pp. 3783-3793, 1997.
- [56] D. Lohse, «Sonoluminescence-cavitation hots up,» *Nature*, vol. 434, pp. 33-34, 2005.
- [57] S. V. Ahir, Y. Y. Huang, E. M. Terentjev , «Polymers with aligned carbon nanotubes: active composite materials,» *Polymer*, vol. 49, pp. 3841-3854, 2008.
- [58] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, «Fabrication of carbon multi-wall nanotube/polymer composites by shear mixing,» *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, pp. 395-403, 2002.
- [59] J. H. Park, P. S. Alegaonkar, S. Y. Jeon, J. B. Yoo, «Carbon nanotube composite: Dispersion

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

routes and field emission parameters,» *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, pp. 753-759, 2008.

- [60] «three roll mills, EXAKT company,» [En línea]. Available: <http://www.exakt.com>. [Último acceso: 2014].
- [61] E. T. Thostenson, T. W. Chou, «Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 2006, pp. 3022-3029, 2006.
- [62] L. Chang, K. Friedrich, L. Ye, P. Toro, «Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites,» *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 4003-4012, 2009.
- [63] B. P. Grady, *Carbon Nanotube-Polymer Composites, Manufacture, Properties, and Applications*, Wiley, 2011.
- [64] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, «Carbon nanotube reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content,» *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, pp. 2363-2371, 2004.
- [65] Y.B. Li, B.Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, D.H. Wu, «Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process,» *Carbon*, vol. 37, pp. 493-497, 1999.
- [66] Y. A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, M. Endo, T. Yanagisawa, M. S. Dresselhaus, «Effect of ball milling on morphology of cupstacked carbon nanotubes,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 355, pp. 279-284, 2002.
- [67] K. Awasthi, R. Kamalakaran, A. K. Singh, O. N. Srivastava, «Ball-milled carbon and hydrogen storage,» *Int. J Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 425-432, 2002.
- [68] A. Ikeda, K. Hayashi, T. Konishi, J. Kikuchi, «Solubilization and debundling of purified single-walled carbon nanotubes using solubilizing agents in an aqueous solution by high-speed vibration milling technique,» *Chem. Commun.*, pp. 1334-1335, 2004.
- [69] P. C. Ma, B. Z. Tang, J. K. Kim, «Converting semiconducting behavior of carbon nanotubes using ball milling,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 458, pp. 166-169, 2008.
- [70] P. C. Ma, S. Q. Wang, B. Z. Tang, J. K. Kim, «In-situ amino functionalization of carbon nanotubes using ball milling,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 749-753, 2009.
- [71] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. NiesZ, A. KukovesZ, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekalif, J. B. Nagy, A. A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L. P. Biro, I. Kiricsi, «Large scale production of short functionalized carbon nanotubes,» *Chemical Physics Letters*, vol. 360, pp. 429-435, 2002.
- [72] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying*. In *Non-Equilibrium Processing of Materials*, Oxford: Elsevier Science Ltd., 1999.

Capítulo 1.6. Introducción a los materiales nanocompuestos

- [73] T. Villmow, P. Potschke, S. Pegel, L. Haussler, B. Kretzschmar, «Influence of twinscrew extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix,» *Polymer*, vol. 49, pp. 3500-3509, 2009.
- [74] A. Agarwal, Carbon Nanotubes, Reinforced Metal Matrix Composites, CRC Press, 2011.
- [75] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, «Dispersion and functionalization-Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites: Part A*, vol. 41, pp. 1345-1367, 2010.
- [76] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, «Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound,» *Carbon*, vol. 34, pp. 814-816, 1996.
- [77] M. W. A. Kuijpers, P. D. Iedema, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, «The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification,» *Polymer*, vol. 45, pp. 6461-6467, 2004.
- [78] K. Mukhopadhyay, C. D. Dwivedi, G. N. Mathur , «Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication,» *Carbon*, vol. 40, pp. 1373-1376, 2002.
- [79] Y. Y. Huang, T. P. J. Knowles, E. M. Terentjev, «Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission,» *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 3945-3948, 2009.
- [80] Y. Yamamoto, Y. Miyauchi, J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, M. Kato, S. Maruyama , «Improved bath sonication method for dispersion of individual single-walled carbon nanotubes using new triphenylene-based surfactant,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, p. 2000, 2008.

1.7.1 Sensores

El sensor es un transductor que convierte una forma de energía sobre la que se solicita información, medición, en otra forma en que puede ser útil para su procesamiento [1].

Otra definición es: un sensor es un aparato capaz de transformar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, en magnitudes eléctricas [2].

Por lo tanto de estas dos definiciones anteriores, puedo definir a un sensor como aquel dispositivo capaz de transformar una medición en una señal capaz de ser interpretada o procesada, una de las cuales generalmente es la señal eléctrica.

En resumen un sensor es un dispositivo que ante una determinada acción o estímulo externo, así como variación de éste, genera una respuesta, la cual consiste en la conversión de la señal de entrada en una señal de salida, capaz de ser detectada en términos cuantitativos y medibles [3, 4].

Estos elementos tienen un significado muy profundo: la ampliación de los sentidos para adquirir un conocimiento de cantidades físicas, que por su naturaleza o tamaño, no pueden ser percibidas [5].

La aplicación de sensores es muy amplia por mencionar algunos ejemplos están: aplicaciones para detectar la presencia de un objeto, así como su distancia (principalmente usado en industrias como medida de seguridad), para la detección de material, el sentido y velocidad de rotación de cierto objeto, aplicaciones en el área de la robótica, industrial, medicina (control sobre ciertas sustancias en el organismo), para mantener el control en invernaderos, aplicaciones en la vida cotidiana (cerrado de puertas automático, electrodomésticos, etc.), entre otras [5, 6].

En sí, los sensores han sido muy importantes debido a la necesidad de la automatización en ciertos procesos industriales, debido a la investigación de ciertos fenómenos que necesitan ser interpretados; en el área biomédica, para el caso de prevenir la aparición de ciertas enfermedades o simplemente para detectarlas. La diversidad de su aplicación puede extenderse en todos los campos que atañen a la vida del ser humano.

En sí, los sensores nos dan la posibilidad de tomar el control de ciertas situaciones ante determinados acontecimientos de la naturaleza, para lograr el óptimo funcionamiento de cierto proceso.

Un sensor tiene las siguientes características:

- 1) Convierte una magnitud física en otra señal detectable y medible, generalmente señal eléctrica (corriente, carga, voltaje).
- 2) No siempre generan una señal eléctrica como señal de salida.
- 3) Funcionan con ó sin contacto físico.

- 4) Sirven como unidad de control de procesos, es decir, son “preceptores” [5].

1.7.2 Clasificación de sensores

Existen diferentes tipos de sensores, así como diversos tipos de clasificaciones. Entre las cuales se mencionarán solamente algunas en el presente texto; entre los criterios de clasificación, se encuentran:

- Aporte de Energía
- Modo de Funcionamiento
- Señal de entrada
- Señal de salida
- Según el Transductor Utilizado [7]

Según el aporte de energía, los sensores se clasifican en:

- Sensores modulares: la señal de salida casi siempre viene de una fuente de energía auxiliar, la entrada solo controla la salida (termistores).
- Sensores generadores: la energía de salida es suministrada por la entrada (termopar) [7].

En lo correspondiente al modo de funcionamiento, se encuentran:

- Sensores de flexión: la magnitud medida produce un efecto físico de efecto similar (acelerómetro de flexión) [7].
- Sensores por comparación ó sin deflexión, aplicando el efecto opuesto a la magnitud a medir (servoacelerómetro) [7].

Los sensores dependiendo de su señal de entrada se pueden catalogar como: biológicos, caudal, mecánicos, de presión, humedad, de movimiento, posición, fuerza, aceleración, térmicos, eléctricos, magnéticos, de radiación, químicos, velocidad, los cuales generalmente transforman la señal ya sea en magnitudes eléctricas, químicas, ópticas, entre otros.

Los sensores pueden ser digitales o analógicos, esto respecto a la categoría de señal de salida, y siendo esta clasificación para sensores cuya respuesta es eléctrica.

- Sensores analógicos: son aquellos cuya señal de salida varía de forma continua, donde la información está en función del tiempo con respecto a la amplitud y la frecuencia (potenciómetro) [7].
- Sensores digitales: a diferencia de los sensores analógicos corresponden a aquellos cuya señal de salida es de manera discreta (codificada en forma de pulsos), a

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

diferencia con los sensores analógicos. Entre sus propiedades se encuentran: fácil transmisión, recuperación de datos dada su alta fidelidad, fiabilidad, y exactitud (codificadores de posición); dentro de esta categoría puede mencionarse los sensores binarios, cuya señal de salida puede indicar la activación o inactivación del sensor dependiendo de la señal de entrada y configuración de este [8].

Por otra parte, dada la magnitud de salida del sensor se pueden catalogar en: sensores de impedancia, de intensidad, conductancia, de carga o de voltaje [3, 8].

Finalmente, los sensores según el transductor utilizado se pueden clasificar en:

- Ópticos: Aquellos sensores cuya señal es el resultado de cambios ocasionados por la interacción óptica analito-receptor (Sensor de fibra óptica, resonancia de plasmones superficiales, resonancia de espejos, onda evanescente, espectroscópicos de absorción, fluorimétricos) [3, 4, 8].
- Electroquímicos: La señal producida es debido a una interacción electroquímica analito-receptor. (Conductimétricos, Potenciométricos, Amperométricos, Impedimétricos) [8].
- Piezoeléctricos: Aquellos sensores que transforman un cambio de masa en una señal. (Bulk acoustic wave, microbalance, surface acoustic wave) [4, 8].
- Térmicos: Dispositivos basados en la medición y/o detección de calor generado en las reacciones exotérmicas [8].
- Nanomecánico: El elemento biológico se inmoviliza sobre la superficie del sensor, y este a su vez se sumerge en una muestra líquida [8].

1.7.3 Elementos que conforman un sensor

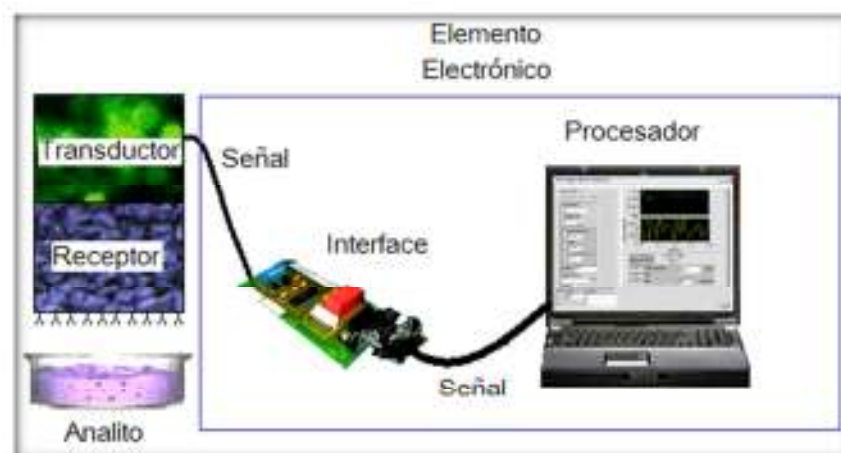


Figura 1.7.1. Componentes de un sensor.

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

Entre los elementos que conforman un sensor (Figura 1.7.1) se pueden mencionar principalmente:

- **Analito:** Es el componente ó elemento de interés analítico de una muestra, cuya presencia y/o concentración se desea conocer [3, 9].
- **Receptor:** Es el elemento del sensor encargado de generar la interacción selectiva con el analito de interés, es decir proporciona un cambio físico o químico en el sistema, lo cual indica la presencia del analito y/o concentración [3].
- **Transductor:** Es el componente sensible a la interacción sensor-analito, cuya finalidad es convertir la energía de la señal de entrada en una señal legible, cuantificable y capaz de detectarse, es decir, una señal analítica útil, la cual es transportada hasta un dispositivo de captura y procesamiento de información. Generalmente la conversión es hacia la energía eléctrica, por lo que se denomina sensor (Webster) [3].
- **Elemento electrónico:** Es aquel dispositivo capaz de ejecutar el tratamiento de la información y de los datos del sensor, así como de las mediciones de las señales resultantes entre la interacción sensor-analito y que muestran los resultados.

Por lo tanto, un sensor es un dispositivo, en el cual es de suma importancia el reconocimiento molecular, el cual permite la activación del sensor y posteriormente mediante el elemento transductor y el elemento electrónico sea posible identificar la presencia o la ausencia de cierto analito, así como también permite la cuantificación de dicho analito y finalmente la evaluación de datos, que conllevan a la deliberación de resultados.

1.7.4 Biosensores

Un biosensor es un dispositivo sensible que tiene como componente de conformación un elemento biológico (enzimas, anticuerpos, ácidos nucleicos, células, tejidos, microorganismos), el cual permite que exista una reacción de reconocimiento biomolecular [10]; este dispositivo permite la detección de moléculas biológicas, cuya señal de salida corresponde a la presencia de determinada biomolécula, así como a la cantidad de esta presente en la muestra [11].

Debido a este elemento biológico, los biosensores tienen como principales características su alta selectividad, ya que pueden reaccionar selectivamente a muchos analitos contenidos en un sustrato, además de su posibilidad de la disminución en el tamaño de los sensores, debido a su

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

integración espacial. Además posibilitan la realización de mediciones in situ en una muestra, así como mediciones precisas y de rápida velocidad de respuesta, capaces de trabajar en tiempo real.

Por lo anterior, es importante mencionar que debido a estas cualidades, un biosensor tiene la capacidad de realizar análisis cualitativos, cuantitativos y la posibilidad de apreciar la cinética de la interacción, así como los mecanismos de interacción que atañen a esta [12].

Los Biosensores pueden clasificarse dependiendo de:

- El elemento de reconocimiento: enzima, orgánulo, tejido o célula completa, anticuerpo, receptor biológico, ácidos nucleicos, aptámeros, etc [13].
- Método y tipo de interacción: sensores biocatalíticos (receptores son enzimas, tejidos o microorganismos), de bioafinidad (inmunosensores, quimiorreceptores y los que utilizan ácidos nucleicos), de detección directa o indirecta [3].
- Transductor utilizado: óptico, electroquímico, piezoeléctrico, térmico, nanomecánico; siendo los dispositivos electroquímicos los de mayor aplicación en el desarrollo de biosensores [14].

Entre las ventajas que ofrece un dispositivo electroquímico están:

- La señal de salida es eléctrica.
- Alto grado de sensibilidad para la detección de muestras, no es necesaria una gran cantidad de muestra-analito para la detección de cierta biomolécula, sin embargo, baja selectividad a comparación con otros tipos de dispositivos [13].
- Detección in situ.
- Fácil de realizar y bajo costo

Uno de los retos a afrontar en la construcción y el diseño de biosensores se refiere a la inmovilización de una biomolécula, la cual debe de conservar sus propiedades y actividad biológica, para la interacción con otras especies biológicas; también es importante la identificación de la biomolécula, buenas características en la señal de salida, precisión, reproducibilidad, tiempo de vida. También es importante que el biosensor tenga un comportamiento constante y sería desdeable que los biosensores pudieran detectar diferentes analitos sin la necesidad de cambiar la estructura interna del sensor; esto se podría lograr integrando directamente la señal de transducción de la biomolécula [15].

Como ventajas en la construcción de un biosensor se encuentran:

- Bajo costo de fabricación.
- Alta selectividad y sensibilidad.
- Fácil manejo.

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

- Posibilidad de realizar las mediciones in situ así como facilidad en la toma y tratamiento de la muestra.
- Rápido tiempo de respuesta.

Los métodos de detección usados para observar el comportamiento del sensor ante una sustancia determinada, se dividen en dos partes, las cuales manejan como señal de salida una respuesta eléctrica, y son:

- Detección Eléctrica, la respuesta del biosensor se basa en una señal eléctrica.
- Detección Electroquímica. Proceso de conversión de energía química a eléctrica.

En el caso de la detección electroquímica, se usan como método principal la voltametría, la cual se divide en: voltametría de impulsos, voltametría de pulso diferencial y ciclo voltametría [16].

Por otra parte, para el diseño y desarrollo de un biosensor es de primordial importancia el método de inmovilización del biosensor [3], dado que esto permite la existencia de las interacciones entre el analito y sensor, para su posterior tratamiento de señal por el transductor y a su vez por el mismo biosensor, esto mediante el reconocimiento molecular. Para ello, se han desarrollado diferentes técnicas de inmovilización, las cuales se encuentran divididas en dos grandes categorías: Inmovilización Física e Inmovilización Química [8, 13].

Inmovilización Física

Adsorción

Este método consiste en que la especie biológica se une a un material adsorbente insoluble en la muestra (generalmente polímeros, resinas de intercambio iónico, materiales cerámicos, entre otros). Para que se produzcan las interacciones necesarias para la unión entre biomolécula y material adsorbente es necesario dejarlo el tiempo suficiente para dicha actividad. Dicha inmovilización es producida por la interacción entre la especie biológica y el material adsorbente produciendo de esta manera uniones covalentes, fuerza de Van der Waals, electrostáticas, puentes de hidrógeno, entre otras [8, 11, 13].

Entre las ventajas características de este método se encuentran:

- Fácil preparación.
- Bajo coste.
- Reconocimiento molecular específico.

Sin embargo, las desventajas de este método son:

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

- Proceso reversible (provocados principalmente por cambios en pH, temperatura, etc.), por lo que la unión entre la biomolécula y el material adsorbente es débil.
- Poca estabilidad en la unión, a excepción de reactivos de elevada hidrofobicidad.

Atrapamiento o Inclusión

Método consistente en la retención de una biomolécula dentro de una matriz sólida porosa (generalmente un polímero entrecruzado, resinas, gel). En este método se atrapa la biomolécula en la superficie de la matriz, después de que el biosensor entre en contacto con la muestra, para posteriormente por polimerización inmovilizar a la biomolécula [8, 11, 13].

La inmovilización de biomoléculas por este método, se puede subdividir en:

- Atrapamiento dentro de la matriz.
- Atrapamiento en el transductor.
- Encapsulamiento de la biomolécula por la matriz.

En cuanto a las ventajas que ofrece este método se encuentran:

- Las propiedades de las biomoléculas no son afectadas, siempre y cuando se lleve un correcto control del proceso de inmovilización, es decir, evitar la alteración de grupos reactivos de la biomolécula.
- Fácil preparación.
- Uso de poca muestra.

Sin embargo, dadas estas ventajas, el tiempo de respuesta se ve afectado en los biosensores sintetizados de dicha manera.

Encapsulamiento

Este método consiste en inmovilizar el material biológico en una membrana ó película polimérica, sin embargo aquí la característica principal es que el material biológico se adhiere al transductor [8, 11, 13].

Entre las ventajas que tiene este método se encuentran:

- Alta selectividad debido a su gran estabilidad ante cambios de pH, temperatura, entre otros; además de la restricción de paso que presentan en el sensor.

Sin embargo una de las desventajas de este tipo de inmovilización es:

- Disminución en la velocidad del tiempo de reacción, debido a que debe existir dispersibilidad del analito a través del material a difundirse.

Inmovilización Química

Entrecruzamiento (cross-linking)

Este método se basa en la inmovilización de la biomolécula debido a la unión intermolecular resultado de la interacción entre biomolécula y grupos bifuncionales, los cuales no intervengan en la actividad fundamental de la biomolécula. En este método se pueden inmovilizar la biomolécula por adsorción, para posteriormente originarse el entrecruzamiento [8, 11, 13].

Entre los entrecruzantes más utilizados: glutaraldehído, hexametildiisocianato y 1,5-dinitro-2,4-difluorobenceno.

Sin embargo a diferencia de los otros tipos de inmovilización una de las más importantes desventajas que tiene este método es la posible disminución o pérdida de las propiedades de la biomolécula al realizarse el entrecruzamiento.

Inmovilización covalente

En el caso de este tipo de inmovilización aquí es necesario la formación de enlaces covalentes, mediante la activación de grupos reactivos de la superficie del soporte para inmovilizar a la biomolécula, dicha activación se efectúa con la finalidad de crear la unión biomolécula-reactivo [8, 11, 13].

Por otra parte, entre las ventajas que tiene este método se encuentran:

- Alta estabilidad.
- Inmovilización de varias especies biológicas como: enzimas, anticuerpos, bacterias, algas.
- Largo tiempo de vida.

Inmovilización Electrostática

Método de inmovilización basado en las interacciones electrostáticas entre cargas opuestas existentes por la carga aniónica o catiónica de la superficie del soporte y de la biomolécula [17].

Entre las ventajas que ofrece este tipo de inmovilización están:

- Procedimiento fácil de realizar.
- Reproducibilidad.
- Fácil acceso a grupos activos de biomoléculas.

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

Finalmente, es importante considerar el método de inmovilización en la creación de biosensores, ya que esto permitirá el correcto funcionamiento de este. Entre los puntos a considerar se encuentran:

- Estructura del reactivo y soporte utilizados.
- Características de la especie a analizar.
- Tipo de muestra donde se realiza el análisis.
- Ventajas y desventajas del método de Inmovilización.

1.7.5 Diferencia entre sensor químico y biosensor

Los biosensores difieren de los sensores químicos en:

- 1) El elemento sensado consta de un material biológico (por ejemplo, proteínas, receptores de células, enzimas, anticuerpos, oligo o polinucleótidos, los microorganismos, o tejidos biológicos).
- 2) El sensor se utiliza para supervisar los procesos biológicos o de reconocimiento de biomoléculas [17].

1.7.6 Sensores para la detección de gases

Entre los sensores de interés para esta parte se encuentran los sensores de gas, o sensores químicos, de los cuales, se pueden nombrar diversas aplicaciones, tales como alarmas de gas doméstico, para diagnóstico médico, aparatos de seguridad, medio ambiente, industria, química, gases de escape de automóviles [18, 19], aplicaciones en la industria, vigilancia del medio ambiente, como en el caso de emisiones industriales de gases contaminados (como el CO que debe ser monitoreado) [20], la exploración espacial, biomedicina, y productos farmacéuticos.

Siendo las características más importantes para este tipo de sensor:

- 1) sensibilidad y selectividad,
- 2) rápido tiempo de respuesta y recuperación,
- 3) bajo consumo de energía,
- 4) baja temperatura de funcionamiento e independencia a la temperatura,
- 5) estabilidad [21],
- 6) un diseño barato y a la vez fácil de manejar, poco engorroso, por lo que se está optando hacia ese sentido a la miniaturización [22].

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

Los sensores difieren en cuanto a su diseño general, es decir, en cuanto al material utilizado para la detección de cierto elemento, a la naturaleza del cambio de propiedad, tales como la conductividad eléctrica, características ópticas, temperatura, etc [19].

Entre las formas convencionales para detectar los gases, estas se pueden ver representadas en la Tabla 1.7.1.

Método de Detección	Cuantificación Física	Ejemplo
Espectrometría de Impedancia	Conductividad	Sensores de Óxido Metálico, capas de polímero conductor con electrodos interdigitales
	Impedancia	
	Resistencia	
Amperométrica	Corriente	Sensor Clark
Potenciométrico	Voltaje	Lambda Probe
Capacitivo	Constante Dieléctrica	
Calorimétrico	Adsorción de Calor	Membranas Poliméricas
	Radiación de Calor	Pellistor
Gravimétrico	Masa	Microbalanza de Cristal de Cuarzo
		Superficie de Onda Acústica
Óptico	Adsorción, reflectivo, transmisión y fluorescencia	Optode

Tabla 1.7.1. Métodos para usados en la detección de gases [23].

Por otra parte, es importante mencionar que algunos de los diseños usados para el desarrollo de sensores incluyen el óxido de alta temperatura, semiconductores de óxido metálico (MOS), sensores de película delgada, sensores basados en polímeros, sensores basados en catalizadores, y otros materiales porosos como la estructura porosa de silicio [19, 20, 24, 25].

En lo que respecta a los principios más comunes de detección de gas están la adsorción y desorción de las moléculas de gas en los materiales de detección, el aumentar el contacto de las interfaces entre los analitos y el material de detección, la sensibilidad puede ser significativamente mejorada [19].

Sin embargo, también con la finalidad de obtener una mayor sensibilidad, se ha investigado el uso de nuevos materiales, uno de los cuales son los nanotubos de carbono.

1.7.7 Nanotubos y su uso como base para el diseño de sensores y biosensores

Una de las principales aplicaciones de los nanotubos de carbono han sido en el área del diseño y desarrollo de sensores, tanto de gases como para la detección de biomoléculas; esto debido a que los nanotubos de carbono tienen una gran relación superficie-volumen, así como notables propiedades eléctricas y la interesante relación entre su estructura geométrica y propiedades electrónicas, que lo convierten en un fuerte candidato para sensores de gas [26, 27, 28, 29].

Entre los sensores de gases, se encuentran para la detección de gases como acetona, etanol, metanol, cloroformo, amoníaco, gas natural, dióxido de carbono e hidrogeno, dióxido de nitrógeno, etc. [26, 27, 28, 29], en cuanto a los sensores diseñados para la detección de biomoléculas, estos se han enfocado principalmente a biomoléculas como la glucosa, citocromo c, AFP inmunosensor, etc.

Cabe mencionar que entre las principales ventajas que presentan los nanotubos de carbono están:

- 1) pueden ser muy sensibles a temperatura ambiente,
- 2) debido a sus diámetros nanométricos, permite la miniaturización y los medios de recubrimiento químico para lograr una alta selectividad,
- 3) rápida respuesta de detección,
- 4) sensibilidad a varios tipos de gases,
- 5) las propiedades de detección de gas dependerá de la superficie y la gran área superficial de los nanotubos, a causa de su núcleo hueco y sus paredes exteriores [20, 30, 31].

Sin embargo, al igual que se manejan grandes ventajas, también existen desventajas, de las cuales se pueden mencionar:

- 1) variaciones de resistencia en los sensores,
- 2) lento tiempo de recuperación,
- 3) lenta reversibilidad
- 4) baja energía de adsorción,
- 5) cinética de difusión,
- 6) falta de homogeneidad (mezcla de nanotubos metálicos y semiconductores) de las muestras de NTC [30, 32, 33].

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

Existen diversos tipos de sensores de gases basados en nanotubos de carbono, desde los que miden capacitancia [34, 35, 36], resistencia, potenciométricos, entre otros. Sin embargo, para el caso de la detección de gas se encuentran mayoritariamente los quimioresistivos.

El quimioresistor es un sensor químico basado en el cambio de respuesta de la resistencia a la unión de los analitos; estos tipos de sensores son muy utilizados en la detección de gases debido a su bajo consumo de energía y precisión en cuanto a su medición [37].

Entre los sensores a base de nanotubos de carbono para la detección de sensores, se pueden mencionar los siguientes: en cuantos a la detección de etanol, se encuentra el sensor realizado por Brahim, donde híbridos metálicos (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Pd o Pt) de nanotubos de carbono fueron usados como sensores para la detección de etanol a diferentes concentraciones y a temperatura ambiente, los cuales mostraron una mejor respuesta ante la presencia de etanol en comparación con SWCNT.[33]

Otro ejemplo para la detección de etanol, fue realizado a partir de MWCNTs embebidos en una matriz de SnO_2 sintetizado por el método de precipitación sonoquímica. La sensibilidad de compuestos para el etanol se incrementó por un factor de 2 a temperatura ambiente y por un factor de 13 a 250 °C en comparación con SnO_2 puro. En gran medida una mayor sensibilidad del material compuesto para el etanol puede ser atribuido a una mayor superficie específica [38].

Un ejemplo del uso de CNx para la creación de sensores se puede encontrar en el artículo de Villalpando., en donde se demuestra que los CNx podrían ser más eficientes para la detección de especies tóxicas, en comparación con los nanotubos de carbono sin dopar. Esto se debe a la presencia de sitios piridínicos altamente reactivos, lo cual fue comprobado teóricamente en dicho artículo mediante cálculos ab initio, que confirmó que las regiones de tipo piridina se unen fuertemente a amoníaco, acetona y grupos OH. En dicho artículo, se usaron dos tipos de arreglos para el diseño de sensores de gases como son pellets y películas de nanotubos alineados de CNx. Se observaron incrementos significativos en la resistencia cuando los vapores de disolventes específicos se acercaron a los pellets y en particular, se observó una buena sensibilidad ante la acetona, alcohol, cloroformo y atmósferas de gasolina. A su vez, estos sensores mostraron un comportamiento de recuperación de su resistencia con pequeños desplazamientos permanentes en sus valores de resistencia de 1-4% por encima del valor original, lo cual indica la quimisorción de CNx y las diferentes especies de gases. En general, los sensores tenían una respuesta rápida del orden de milésimas de segundo, llegándose a la saturación en 2-3 s [39].

Por su parte Chopra presento el diseño y desarrollo de sensores de microondas de resonancia para el control de la presencia de gas amoníaco. El sensor consistió en un disco circular y un circuito resonante electromagnético recubierto de nanotubos de carbono de pared múltiple que

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

son altamente sensibles a las moléculas del gas adsorbido. Tras la exposición al amoníaco, la frecuencia de resonancia eléctrica del sensor muestra un menor dinamismo espectacular de 4.375 Mhz. La recuperación y los tiempos de respuesta de estos sensores son de 10 min. En cuanto a una de las conclusiones de este trabajo es que esta tecnología es adecuada para el diseño de sistemas de sensores remotos para monitorear los gases dentro de envases cerrados, opacos y las condiciones ambientales que no permiten las conexiones de un cable físico [18].

Por otra parte, Valentinia estudió la dependencia de la conductividad eléctrica con la presencia de defectos estructurales y de oxígeno molecular de los adsorbatos en películas delgadas de nanotubos de carbono (CNT) para la detección de moléculas de gas. Se mostró que la contaminación de oxígeno puede ser responsable de la sensibilidad hacia el metano, las propiedades electrónicas y de transporte a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos muestran que cuando las paredes del nanotubo contienen defectos topológicos se quimisorben moléculas de oxígeno [40].

Por otra parte Liou realizó un sensor a partir de nanotubos de carbono y TiO_2 por el método sol-gel, en donde el sensor de gas fue preparado por deposición en un electrodo. Aquí el sensor detecta diferentes concentraciones de CO mediante un cambio en la resistencia de la muestra. El proceso de hibridación del CNT muestra la disminución de la temperatura de operación y también aumenta la sensibilidad de gas hacia el gas CO [20].

Por su parte, Penza preparó películas de MWCNT depositados en PECVD sobre sustratos de alúmina, provisto con 6 nm de espesor de cobalto (Co) como catalizador del crecimiento para la detección de gas NO_2 . La funcionalización de MWCNTs con nanoclusters de oro (Au) permitió obtener una mayor y más específica respuesta para la detección de gases NO_2 a nivel sub-ppm [41].

De todo lo anterior se muestra como es que los NTC's han sido bastante investigados y estudiados para la creación de diversos sensores de gases.

1.7.8 Referencias

- [1] P. T. Moseley, A. J. Crocker, Sensor materials, Institute of Physics Publishing Ltd., 1996.
- [2] A. Serna, F. Ros, J. C. Rico, Guía práctica de sensores, Creaciones Copyright, 2010.
- [3] S. Casado-Torres, «Desarrollo de Sensores ópticos y métodos separativos como herramientas actuales en química analítica. Comparación metodológica (Tesis),» Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica.
- [4] M. Villarroya Gaudó , «Diseño y fabricación de sistemas micro/nano electromecánicos integrados monolíticamente para aplicaciones de sensores de masa y sensores biológicos con palancas como elementos transductores,» Universitat Autònoma de Barcelona.
- [5] M. Caluva, 2014. [En línea]. Available: <https://sites.google.com/site/654sensoresindustriales/home/-quee-son-los-sensores>.
- [6] P. Pérez Blasco, «Arquitectura para la Distribución de Información Sensorial en Sistemas Reactivos Distribuidos,» Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Informática de Sistemas y Computadores, 2006.
- [7] R. Pallás Areny, Sensores y acondicionadores de señal, Marcombo, 2004.
- [8] J. Gonzalo Ruíz, «Desarrollo de biosensores enzimáticos miniaturizados para su aplicación en la industria alimentaria (Tesis),» Universida Autònoma de Barcelona, 2006.
- [9] J. C. Ramírez G., « Conceptos Básicos sobre bioinstrumentación,» [En línea]. Available: <http://ftp.eia.edu.co/Sitios%20Web/bioinstrumentacion/docs/bio/2006/Cap1.FdtosBioins trumentacionDoc.pdf>. [Último acceso: 2014].
- [10] A. P. F. Turner, I. Karube, G. S. Wilson, Biosensors: Fundamentals and Applications, Oxford University Press, 1986.
- [11] B. Serra Fernández, «Desarrollo de electrodos compósitos enzimáticos para la detección y determinación de compuestos fenólicos (Tesis),» Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [12] «bio-sens tecnología de biosensores,» [En línea]. Available: <http://www.imm-cnm.csic.es/redbiosensores/tecnologia-de-biosensores.html>. [Último acceso: 2014].
- [13] N. Peña García, «Biosensores Amperométricos compósitos basados en peroxidas. Aplicación a la determinación de analitos de interés en alimentos mediante electrodos bioenzimáticos y multienzimáticos (Tesis),» Universidad Complutense de Madrid. Facultad de C.C. Químicas. Departamento de Química Analítica, 2003.
- [14] C. Jiménez, D. E. León, «Biosensores: aplicaciones y perspectivas en el control y calidad de procesos y productos alimenticios,» *Revista de la facultad de química farmacéutica*, vol. 16, nº 1, pp. 144-154, 2009.
- [15] H. W. Hellinga, J. S. Marvin, «Protein engineering and the development of generic biosensors,» *Trends Biotechnol.*, vol. 16, pp. 183-189, 1998.

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

- [16] J. Wang, «Towards Genoelectronics: Electrochemical Biosensing of DNA Hybridization,» *Chem. Eur. J.*, vol. 5, nº 6, pp. 1681-1685, 1999.
- [17] C. Pérez Conde, *Sensores ópticos*, Universidad de Valencia. Servicio de Publicaciones, 1996.
- [18] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A. M. Rao, «Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia,» *Applied Physics Letters*, vol. 80, nº 24, pp. 4632-4634, 2002.
- [19] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, L. Delzeit, M. Meyyappan, «A Gas Sensor Array Using Carbon Nanotubes and Microfabrication Technology,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, nº 11, pp. H100-H102, 2005.
- [20] W. J. Liou, T. Y. Yang, H. M. Lin, «The Gas-Sensing Properties of Nano Hybrid of CNTs/TiO₂ Materials,» de *7th International Conference on Nanostructured Materials*, Wiesbaden, Germany, 2004.
- [21] Y. Wang, J. T. W. Yeow, «A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors,» *Journal of Sensors*, pp. 1-24, 2009.
- [22] M. Y. Faizah, A. Fakhrul-Razi, R. M. Sidek, A. G. Liew Abdullah, «Gas Sensor Application of Carbon Nanotubes,» de *2nd International Engineering Convention*, 2007.
- [23] T. M. Geppert, «Towards Photonic Crystal-Based Spectroscopic Gas Sensor (Tesis),» Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und Universität at Paderborn, Dept. Physik, 2005.
- [24] Z. M. Rittersma, «Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques,» *Sensors and Actuators A*, vol. 96, nº 2-3, pp. 196-210, 2002.
- [25] R. Fenner, E. Zdankiewicz, «Micromachined water vapor sensors: a review of sensing technologies,» *IEEE Sensors Journal*, vol. 1, nº 4, p. 309-317, 2001.
- [26] T. Zhang, S. Mubeen, N. Myung, M. Deshusses, «Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors,» *Nanotechnology*, vol. 19, p. 332001-332014, 2008.
- [27] B. Mahar, C. Laslau, R. Yip, Y. Sun, «Development of carbon nanotube-based sensors—a review,» *IEEE Sensors J.*, vol. 7, pp. 266-284, 2007.
- [28] N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow, «Carbon nanotube-based sensors,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, p. 573-590, 2006.
- [29] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K. J. Cho, «Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection,» *NanoLett.*, vol. 3, pp. 347-351, 2003.
- [30] T. S. Cho, K. J. Lee, J. Kong, A. P. Chandrakasan, «A Low Power Carbon Nanotube Chemical Sensor System,» de *Custom Intergrated Circuits Conference (CICC)*, 2007.
- [31] M. Tapnurat, S. Choopun, A. Gardchareon, P. Singjai, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, «Thick Film of Carbon Nanotube Composite for Ethanol Sensor,» *Chiang Mai Univ. J. Special Issue on Nanotechnology*, vol. 4, pp. 21-25, 2005.

Capítulo 1.7. Introducción a los sensores

- [32] T. Kawano, H. C. Chiamori, M. Suter, Q. Zhou, B. D. Sosnowchik, L. Lin, «An Electrothermal Carbon Nanotube Gas Sensor,» *Nano Lett.*, vol. 7, nº 12, pp. 3686-3690, 2007.
- [33] S. Brahim, S. Colbern, R. Gump, A. Moser, L. Grigorian, «Carbon nanotube-based ethanol sensors,» *Nanotechnology*, vol. 20, nº 23, p. 235502, 2009.
- [34] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, «Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes,» *Science*, vol. 287, nº 5459, pp. 1801-1804, 2000.
- [35] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G.. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, «Nanotube molecular wires as chemical sensors,» *Science*, vol. 287, nº 5453, pp. 622-625, 2000.
- [36] W. P. Chen, Z. G. Zhao, X. W. Liu, Z. X. Zhang, C. G. Suo, «A Capacitive Humidity Sensor Based on Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs),» *Sensors*, vol. 9, pp. 7431-7444, 2009.
- [37] F. Wang, H. Gu, T. M. Swager, «Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, nº 16, pp. 5392-5393, 2008.
- [38] O. A. Sahraei, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M. V. Naseh, S. Mosadegh, «Low Temperature Ethanol Gas Sensor based on SnO₂/MWNTs Nanocomposite,» *Proceedings of World Academy of Science: Engineering & Technology*, vol. 3, nº 1, pp. 142-145, 2009.
- [39] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones, «Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes,» *Chem. Phys.*, vol. 386, pp. 137-143, 2004.
- [40] L. Valentinia, I. Armentanoa, L. Lozzib, S. Santuccib, J.M. Kenny, «Interaction of methane with carbon nanotube thin films: role of defects and oxygen adsorption,» *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 24, pp. 527-533, 2004.
- [41] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M. A. Signore, E. Serra, R. Giorgi, «Surface Modification of Carbon Nanotube Networked Films with Au Nanoclusters for Enhanced NO₂ Gas Sensing Applications,» *Journal of Sensors*, pp. 1-8, 2008.





CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono (MWCNT, COx y CNx)

Se han crecido CNT por CVD, ya que proporciona un mayor rendimiento y es más sencillo el dopaje. Se han elegido dos dopajes principalmente: con nitrógeno y con grupos carboxílicos.

2.1.1.1 Método Experimental

Materiales

Para la síntesis de Nanotubos de Carbono, se usaron diferentes soluciones Etanol, Benzilamina, Tolueno y Ferroceno, todos los productos fueron conseguidos de Sigma Aldrich.

Síntesis de MWCNT por CVD

Se preparó una solución de 400 mL consistente en 95% Tolueno y 5% de Ferroceno (FeCp_2), la cual fue sonicada durante un tiempo de 20 minutos. Para dicho experimento se hizo uso de un solo horno y de la técnica de CVD [1], con un flujo de 2.5L/min de gas argón durante un tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 825°C. Se obtuvo un peso total aproximado de 1.73 g por cada síntesis.

Síntesis de COx por CVD

En cuanto a la preparación de los CNT dopados con grupos carboxílicos, el procedimiento fue similar, solo se cambió la solución a utilizar; en el caso de COx, su solución consistió en 94% Tolueno, 1% Etanol, 5% Ferroceno a una temperatura de 850°C con 2.5L/min de gas argón durante 30min [2]. Se obtuvo un peso total aproximado de 0.98 g por cada síntesis.

Síntesis de CNx por CVD

Finalmente para los CNT dopados con nitrógeno (CNx) se preparó una solución de 95% Benzilamina, 5% Ferroceno en tolueno, a una temperatura de 850°C con 2.5L/min de gas argón durante 30min [1]. Se obtuvo un peso total aproximado de 1.17g por cada síntesis.

2.1.1.2 Caracterización de Nanotubos de Carbono

La caracterización por Rayos X se muestra en la Figura 2.1.1, donde se puede observar la presencia del pico correspondiente al grafito con plano (002), seguido por picos que representan los grupos propios a los carburos de hierro y algunas de sus diferentes configuraciones, esto es debido presencia del catalizador de ferroceno.

Las reflexiones identificadas muestran la presencia de partículas de α -Fe (cúbica bcc) y γ -Fe (cúbica fcc) de hierro cristalino, así como el carburo de hierro Fe_3C (cementita) [3], provenientes del ferroceno usado para la síntesis de los diferentes nanotubos de carbono mediante la formación de partículas catalíticas que promueven el crecimiento de los nanotubos.

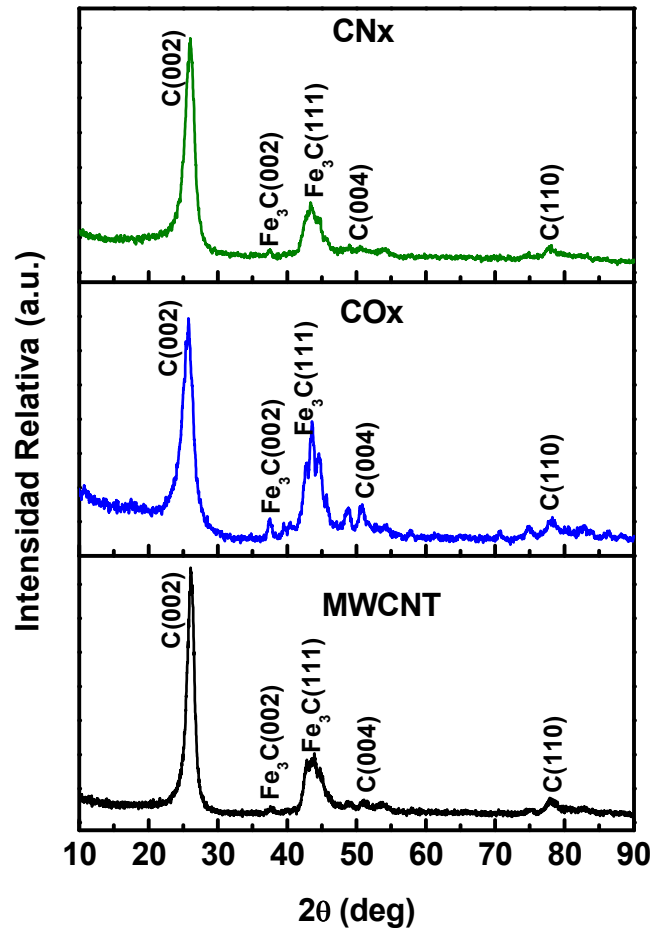


Figura 2.1.1. a) Difractograma de Rayos X correspondiente a MWCNT, donde se observa los picos correspondientes al plano Fe_3C (002), Fe_3C_2 (511), al igual que para los CNx y COx.

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

Por EDX (Figura 2.1.2), se puede observar la composición semicuantitativa de todos los nanotubos.. Además de C y O, se observa que el contenido de Fe, cuya presencia es debida al catalizador empleado, es próximo al 5% en todos los casos (Tabla 2.1.1)

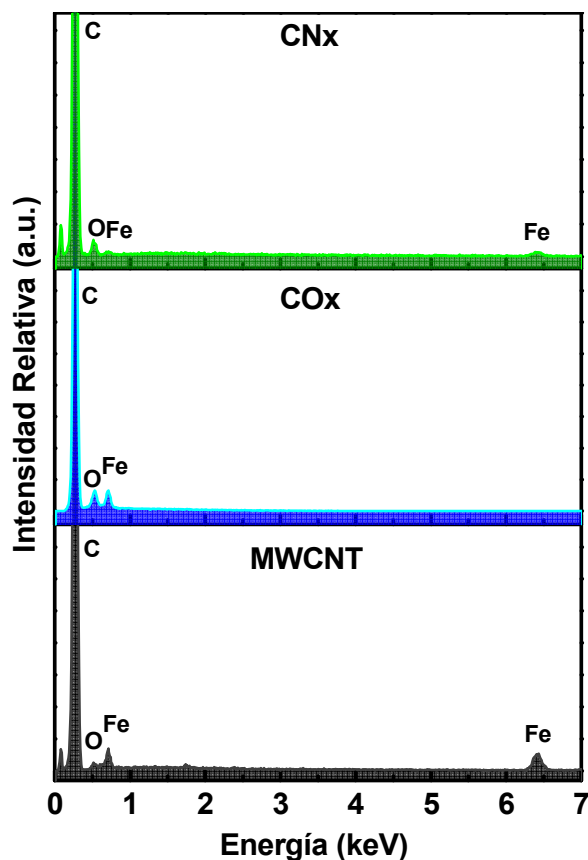


Figura 2.1.2. EDX de MWCNT donde se presentan elementos tales como C, O, Fe, además de los EDX correspondientes a CO_x y CN_x.

Muestra	% C	%Fe	%O
MWCNT	92.29	5.88	1.83
CO _x	91.82	4.40	3.78
CN _x	93.75	5.33	0.92

Tabla 2.1.1. Porcentajes en peso resultantes del análisis por EDX para las distintas muestras de nanotubos de carbono.

Los espectros Raman obtenidos para los diferentes tipos de nanotubos: MWCNT, CO_x, CN_x se presentan en la Figura 2.1.3 junto con su correspondiente relación I_D/I_G . Esta relación indica el grado de cristalinidad de los nanotubos. Los más cristalinos son los MWCNT mientras que los de menor cristalinidad son los CN_x debido a la incorporación de defectos por el dopaje con nitrógeno, estos resultados son similares a los previamente observados por Lim para MWCNT y CN_x [4].

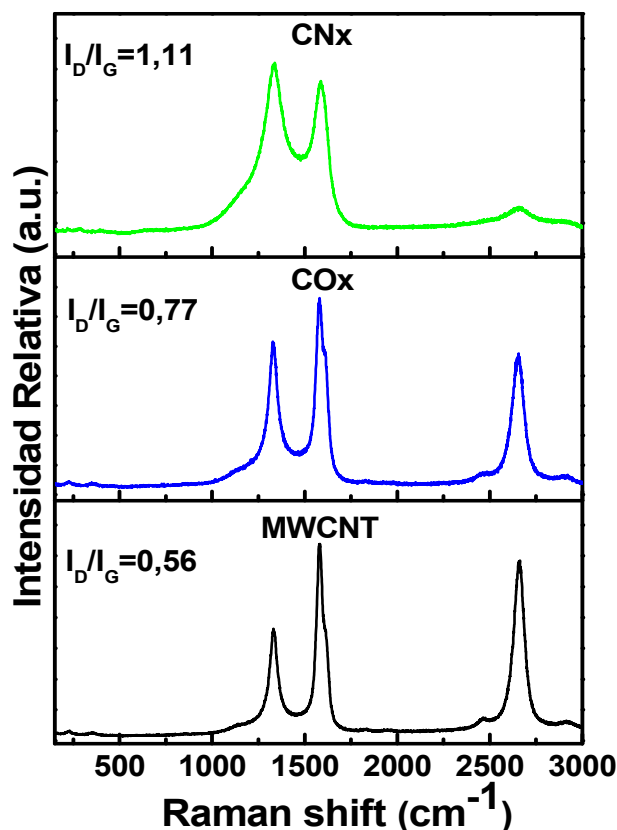


Figura 2.1.3. Espectros Raman para los diferentes tipos de Nanotubos MWCNT, COx, CNx con sus respectivas relaciones del pico I_D/I_G , los cuales indican el grado de grafitización y defectos encontrados en las muestras para lo que los nanotubos dopados con nitrógeno muestran un mayor número de defectos en comparación con los COx y MWCNT, donde estos últimos se muestran más cristalinos, debido a una mayor intensidad en su pico I_G correspondiente a 1580cm^{-1} . Cabe mencionar que mientras mayor sea la relación I_D/I_G mayor la cantidad de defectos de la muestra.

La estabilidad de los nanotubos se caracterizó por TGA, el cual se presenta en la Figura 2.1.4. La derivada se presenta en la Figura 2.1.5 que se complementa con la Tabla 2.1.2, en la que se presenta la temperatura máxima a la cual los nanotubos se descomponen.

Se observa que los MWCNT son los nanotubos con mayor temperatura de descomposición, y por tanto mayor estabilidad, debido a su alto grado de cristalinidad; la temperatura de descomposición de los COx y CNx aparece desplazada unos $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a menores temperaturas y se atribuye a la presencia de defectos en la red grafénica. También se observa que los COx contienen mayor cantidad de impurezas, lo cual se confirmará al analizar las imágenes de SEM.

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

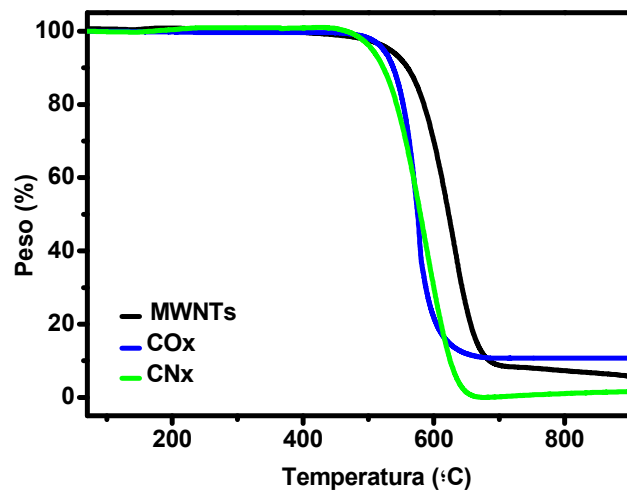


Figura 2.1.4. TGA para los diferentes tipos de nanotubos, en donde la línea negra corresponde a los MWCNT, la azul para los COx y finalmente la verde para los CNx.

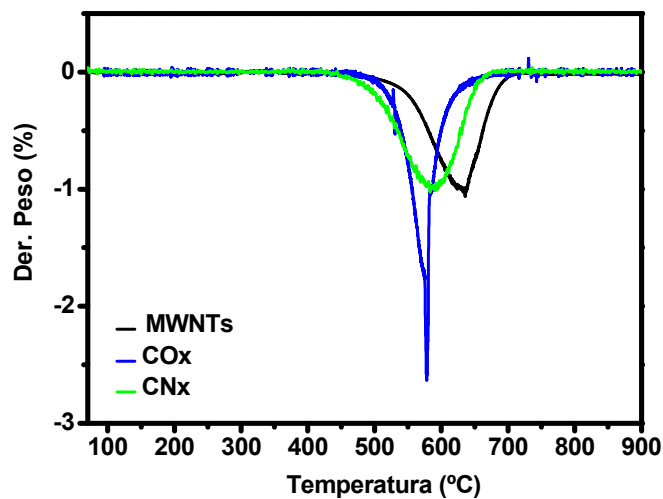


Figura 2.1.5. Derivadas resultantes del TGA para los diferentes tipos de nanotubos, al igual que en el caso anterior la línea negra corresponde a los MWCNT, la azul para los COx y finalmente la verde para los CNx.

Muestra	Máxima temperatura donde se produce la mayor caída de peso (°C)	% Masa remanente a 850°C
MWNTs	637	5,6
COx	579	10,7
CNx	587	1,3

Tabla 2.1.2. Tabla con las diferentes temperaturas de descomposición para los diferentes tipos de nanotubos, en donde los MWCNT presentan mayor estabilidad en contraparte con los nanotubos dopados.

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

La morfología de los CNT fue estudiada por SEM y las imágenes se presentan en la Figura 2.1.6. Se midieron un total de 500 nanotubos para obtener la distribución de longitudes y diámetros que se presenta a su vez en la tabla 2.1.3 y en las Figuras 2.1.7 y 2.1.8.

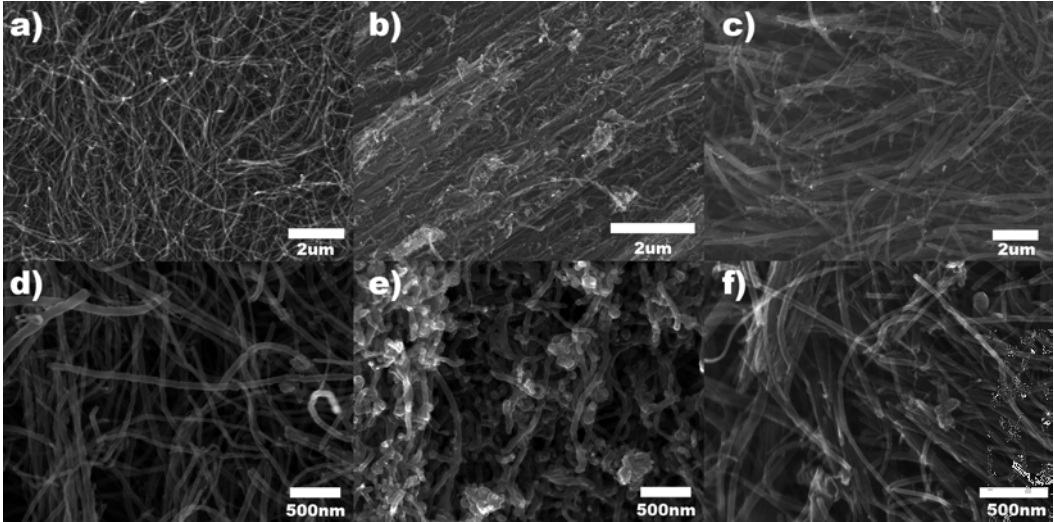


Figura 2.1.6. Imágenes SEM de Nanotubos de Carbono a 2μm y 500nm para: a, d) MWCNT, b, e) COx y c, f) CNx.

Muestra	Largo SEM promedio (um)	Diámetro SEM promedio (nm)
MWCNT	142 ± 31.92	75 ± 19.55
COx	182 ± 39.58	58 ± 16.03
CNx	136 ± 20.4	91 ± 18.09

Tabla 2.1.3. Dimensiones promedio de los nanotubos sintetizados.

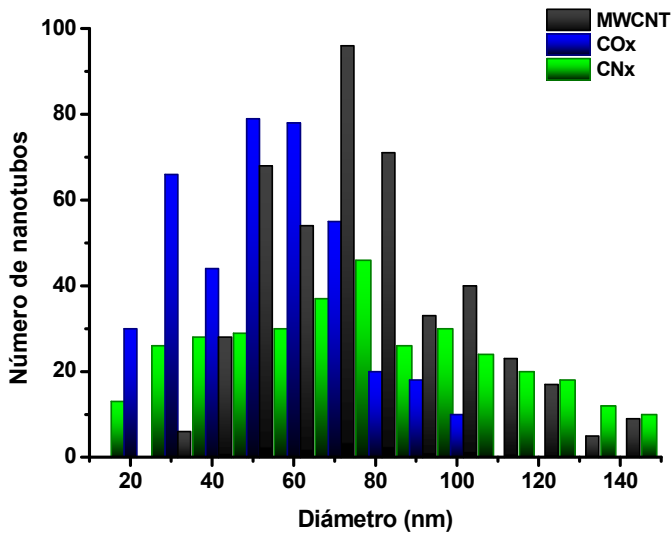


Figura 2.1.7. Distribución de diámetro para los diferentes tipos de nanotubos de carbono: MWCNT, COx y CNx.

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

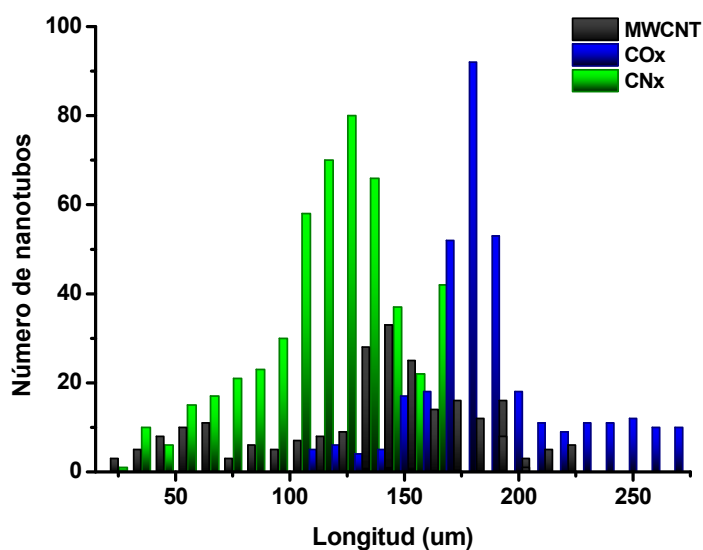


Figura 2.1.8. Distribución de longitud para los diferentes tipos de nanotubos de carbono: MWCNT, COx y CNx.

El estudio morfológico de los nanotubos también se realizó microscopía AFM (Figura 2.1.9). Se observan tubos bien definidos e incluso la presencia de impurezas en la muestra tales como carbono amorfo en algunos casos.

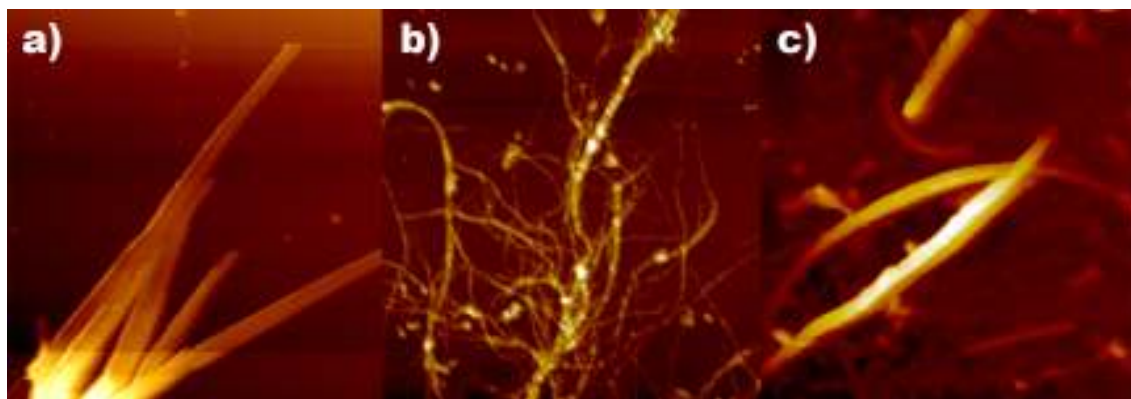


Figura 2.1.9. Imágenes AFM de Nanotubos de Carbono: a) MWCNT, b) COx y c) CNx, en el caso de los COx se observa mayor cantidad de impurezas en su síntesis como las observadas también en las imágenes SEM.

2.1.2 Síntesis de Grafeno Oxidado

El grafeno oxidado fue sintetizado por vía química.

2.1.2.1 Método Experimental

Materiales

Para la síntesis de Grafeno oxidado, se partió de grafito adquirido en Sigma Aldrich, al igual que el KClO_3 , mientras que el ácido nítrico fumante fue conseguido se Scharlab.

Método Brodie

La preparación del óxido de grafito se llevó a cabo por un método similar al método de Brodie [5]. Para ello en un reactor de vidrio se enfrían 20 mL de HNO_3 fumante por cada gramo de grafito a tratar. A continuación se adicionan 8 gramos de KClO_3 por cada gramo de grafito manteniendo la reacción en agitación y en baño de hielo (debido a la elevada exotermicidad de la reacción) durante 21 horas. Transcurrido este tiempo, se diluye lentamente el ácido en agua y posteriormente se filtra con filtros de nylon 0.45 μm lavándolo con agua hasta obtener un pH neutro. Por último la muestra obtenida se seca en una estufa a vacío a 60 grados durante 2 días.

Exfoliación de Grafeno Oxidado

Para producir la deslaminación del óxido de grafito (GOx) se realizó por expansión térmica del óxido de grafito mediante el uso de una mufla precalentada a 950 °C durante un intervalo de 40 segundos-1 minuto.

2.1.2.2 Caracterización del Grafeno Oxidado

Los difractogramas del grafeno oxidado y oxidado y expandido se presentan en la Figura 2.1.10, junto con el del grafito con fines de comparación. El grafito presenta un pico pronunciado de difracción centrado en $2\theta=26^\circ$, que corresponde al plano (002), indicando un alto grado de cristalinidad con una distancia interlaminar de 0.337nm.

En el difractograma del óxido de grafito, el pico de difracción debido al plano 002 se ha desplazado a 14.8° indicando un aumento en la distancia interlaminar de

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

0.598nm, debido a la presencia de funcionalidades oxigenadas formadas por la hidratación y exfoliación en medio acuoso.

La oxidación provoca el aumento entre la distancia interlaminar entre los planos basales permitiendo la intercalación de moléculas.

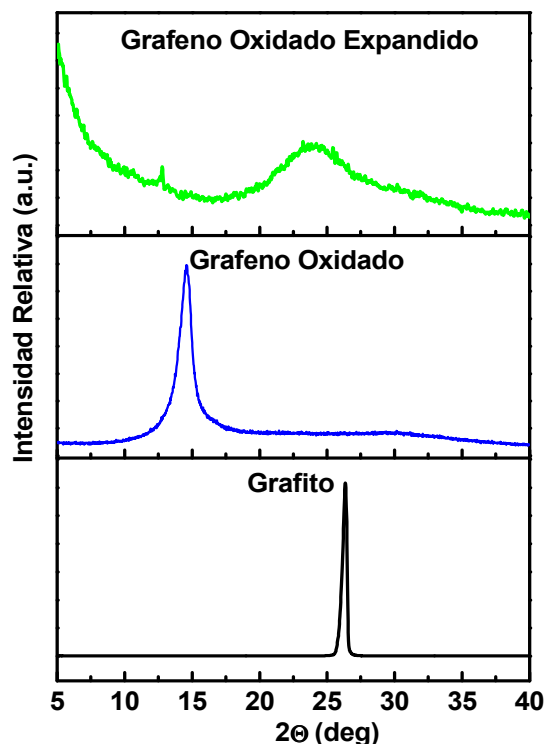


Figura 2.1.10. Difractograma de Rayos X para el grafito del cual se partió para posteriormente oxidarlo mediante el método de Brodie (Grafeno Oxidado) y finalmente expandirlo a 950°C (Grafeno Oxidado Expandido, GOx).

Cuando el óxido de grafito es completamente exfoliado mediante tratamiento térmico, en el difractograma se observa una banda amorfa indicativa de que la estructura cristalina del grafito ha sido eliminada.

Tal y como se explica en la introducción (capítulo 1.3), del análisis de la anchura del pico de difracción se puede calcular el tamaño de cristal así como el número de capas grafénicas. De esta forma el tamaño para el grafeno oxidado expandido ha resultado ser $D_{002}=2.93\text{nm}$, lo que corresponde a 13.88 capas grafénicas.

En la Figura 2.1.11. se muestran los espectros Raman del grafeno oxidado y posteriormente expandido, donde se puede ver que el grafeno oxidado sin expansión presenta un espectro similar al carbono amorfo debido a su gran cantidad de defectos mientras que al expandirlo muestra una estructura con menor cantidad de defectos superficiales.

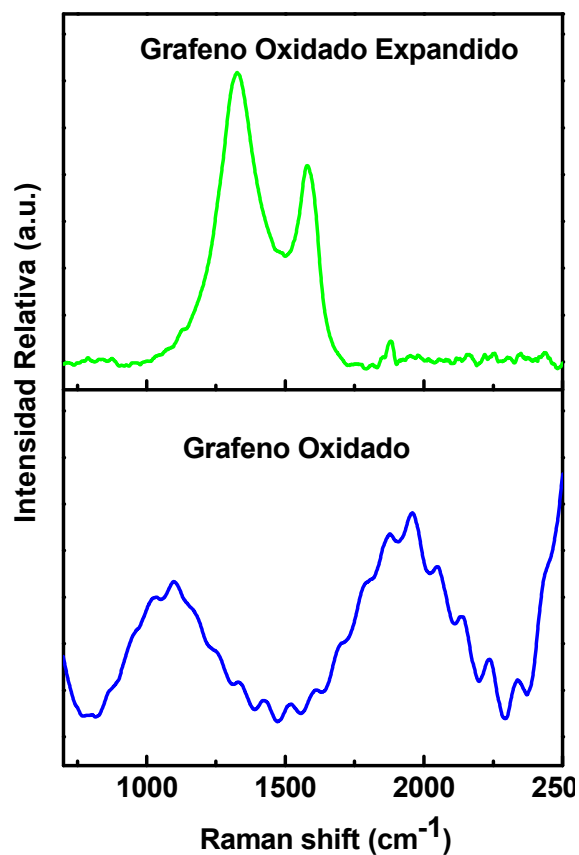


Figura 2.1.11. Espectroscopia Raman de Grafeno Oxidado y Grafeno Oxidado Expandido con su correspondiente relación I_D/I_G .

Por espectroscopia infrarroja (Figura 2.1.12) se confirmó la presencia de grupos químicos en la superficie del grafeno oxidado. Los grupos hidroxilo se observan a 3500 y 1380 cm^{-1} , bandas asociada a la tensión y deformación del enlace O-H en el grafeno oxidado, sin embargo en el grafeno oxidado expandido, gran parte de los grupos hidroxilo se eliminan en el proceso de exfoliación mediante un proceso de desoxigenación. En torno a 1700 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a la vibración de los grupos C=O del carbonilo en ambos casos. La banda a 1600 cm^{-1} aparece en todos ellos, y corresponde a la vibración del enlace C=C de los anillos aromáticos. La absorción a 1200 cm^{-1} es característica de la vibración O-H y a 1100 y 870 cm^{-1} corresponde a la tensión del enlace C-O.

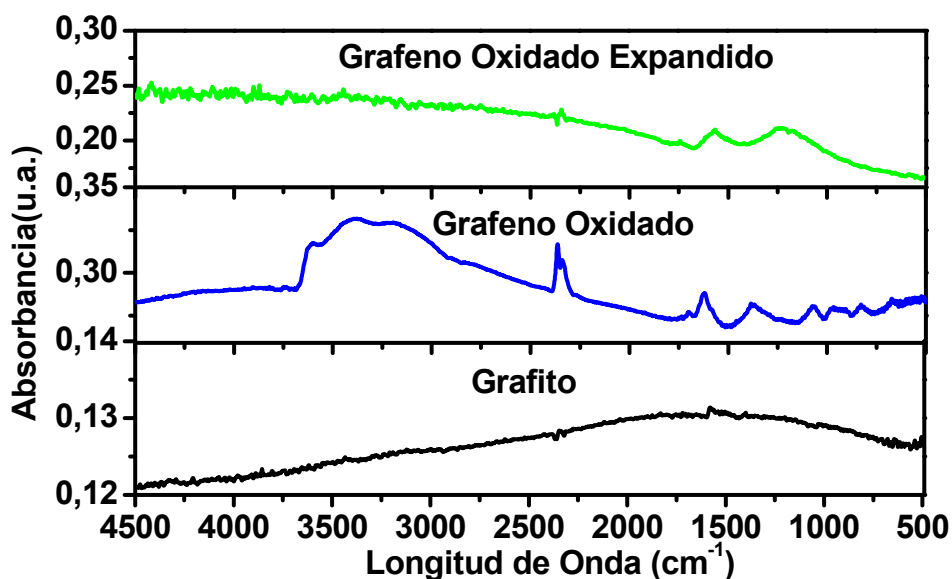


Figura 2.1.12. Espectros IR para el grafito, grafeno oxidado y grafeno oxidado expandido.

De forma complementaria a la espectroscopía infrarroja se realizó una valoración mediante bases fuertes (NaOH) y débiles (NaHCO_3) que permite la determinación cuantitativa tanto de grupos hidroxilo como de grupos carboxílicos presentes en el grafeno oxidado.

En total, se obtuvo, $9.5 \cdot 10^{-4}$ equivalentes por gramo de ácido y $9.2 \cdot 10^{-4}$ equivalentes por gramo de grupos hidroxilo.

La morfología del grafeno resultante de la expansión térmica, se evaluó mediante TEM (Figura 2.1.13 y 2.1.14) El número capas promedio observado fue de 18 y el largo y ancho medido está comprendido entre $4\mu\text{m}$ y $1.5\mu\text{m}$, muy similar al número de capas grafénicas encontradas en rayos X.

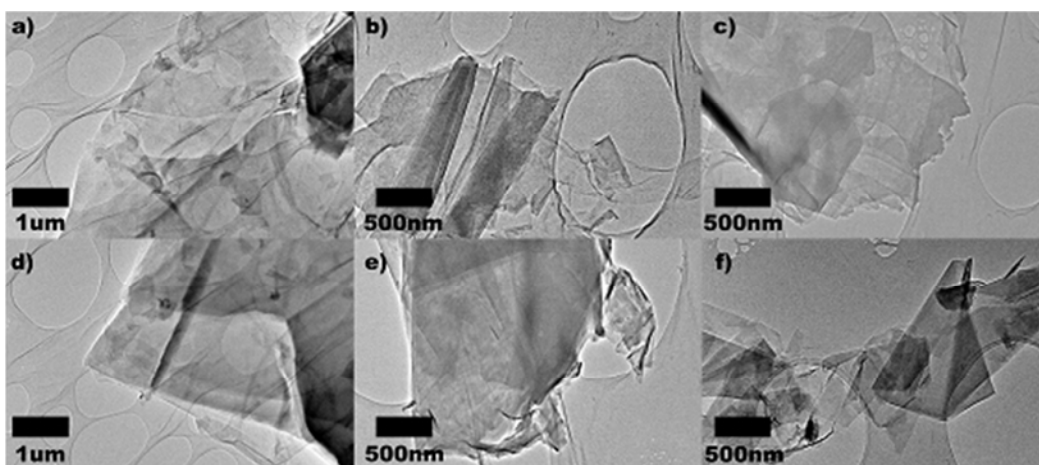


Figura 2.1.13. Imágenes TEM del grafeno oxidado expandido donde se observa la morfología de las capas así como sus defectos estructurales.

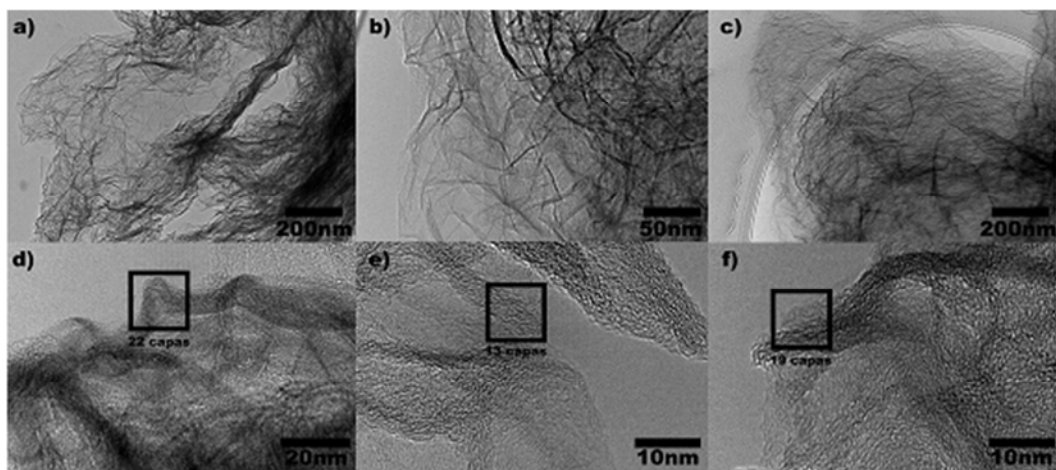


Figura 2.1.14. Imágenes TEM del grafeno oxidado expandido con alta magnificación en los bordes para determinar el número de capas gráficas.

La estructura del GO también fue estudiada por SEM. En la Figura 2.1.15 se aprecia una morfología del tipo gusano debido a la exfoliación entre capas gráficas debido a una expansión regular generada por un calentamiento abrupto en la muestra, lo que da lugar a numerosos y complicados canales abiertos de su estructura.

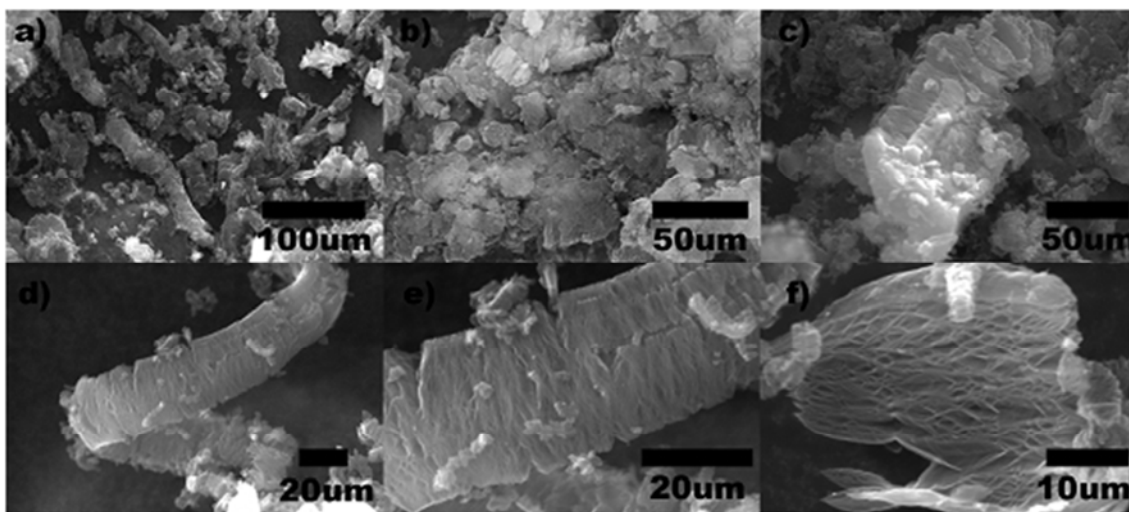


Figura 2.1.15. Imágenes SEM del grafeno oxidado expandido a 100, 50, 20 y 10um.

2.1.3 Exfoliación de Nanotubos de Carbono dopados con Nitrógeno para la preparación de nanoribbons de carbono

En lo que corresponde a este apartado, aquí se presenta una novedosa síntesis físico-química para producir nanoribbons de grafeno altamente cristalinos dopados con nitrógeno. El método aquí propuesto parte de nanotubos de carbono de pared múltiple

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

dopados con nitrógeno (CN_x) que se exponen a un brusco choque térmico sumergiéndolos en nitrógeno líquido. La presencia de una cantidad limitada de defectos estructurales facilita la introducción de N₂ líquido en el núcleo hueco de los tubos concéntricos por acción capilar; la abrupta descompresión [6] de los tubos promueve la rotura de los tubos formando láminas atómicamente lisas.

Este método presenta las siguientes ventajas:

- 1) leve oxidación de los nanotubos;
- 2) el rendimiento de los nanoribbons resultantes;
- 3) la técnica podrían ampliarse para la producción a granel de nanoribbons cristalinos de MWCNT; y
- 4) esta ruta eventualmente se podría utilizar para descomprimir otros tipos de nanotubos de carbono o materiales en capas intercaladas.

La descompresión de los nanotubos de carbono utilizando tratamientos químicos fuertes se ha informado recientemente. Se ha empleado una ruta química agresiva basada en ácido sulfúrico (H₂SO₄), permanganato de potasio (KMnO₄), y tratamiento térmico con el fin de abrir los nanotubos longitudinalmente [7].

Del mismo modo, Cano-Márquez ha descomprimido nanotubos químicamente mediante la intercalación de litio (Li) y amoníaco (NH₃) [8]. Sin embargo, en ambos casos los nanoribbons de grafito resultantes son relativamente amplios, y no presentan bordes atómicamente lisos ya que los tratamientos con ácidos fuertes requeridos en estas técnicas dañan los bordes debido a la funcionalización química afectando de esta manera sus propiedades electrónicas.

Por otra parte, Hongjie Dai ha desarrollado una técnica capaz de crear nanoribbons de grafeno muy estrechos (<10 nm), en donde los MWCNTs crecidos por arco eléctrico están parcialmente incrustadas en una película de polímero y se graban con plasma de gas. Posteriormente, la película se elimina mediante el uso de vapor de disolvente, seguido por tratamiento térmico, el cual da resultado a las nanoribbons [9].

Más recientemente, Datta et al. [10], y Elías et al. [11] de forma independiente han demostrado el corte catalítico controlada de sustratos de grafito y la descompresión de los nanotubos de carbono cuando las nanopartículas de metal se depositan sobre estos sustratos y se calientan posteriormente a 800-900 °C en presencia de H₂.

Desafortunadamente, muy pocos de estos métodos logran la producción de bordes atómicamente lisos, el rendimiento de nanoribbons suele ser bajo, presentan una gran cantidad de defectos estructurales y producen grandes volúmenes de residuos químicos

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

causados por los tratamientos con ácidos fuertes. Por lo tanto, las vías alternativas de producir grandes cantidades de nanoribbons de grafeno con bordes afilados atómicamente deben implementarse.

En contraste, el método presentado aquí podría ser considerado como verde para el medio ambiente, ya que es capaz de producir grandes cantidades de nanoribbons con bordes cristalinos utilizando materiales de bajo costo tales como MWCNTs (sin dopar y dopados con N), nitrógeno líquido y agua hirviendo. Más importante aún, es que este proceso no forma el óxido de grafeno (GO), que es un producto de desecho obtenido en los tratamientos ácidos. .

2.1.3.1 Método Experimental

Materiales

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se sintetizaron mediante CVD según se ha descrito anteriormente. En cuanto al tratamiento de nanotubos de carbono, se requirió del uso de agua desionizada, y ácido nítrico y ácido sulfúrico suministrados por Sigma Aldrich.

Método de Síntesis

De forma previa al tratamiento térmico, los nanotubos fueron sometidos a un tratamiento ácido de la siguiente manera: 200 mg de CN_x-P se añaden a 30 ml de una solución de H₂SO₄: HNO₃ (3:1) y se sonica durante 6 horas. La solución resultante se filtra, se lava con agua desionizada y se seca. Los tubos resultantes del tratamiento ácido se etiquetan como CN_x-A.

Posteriormente, los CN_x-A se introducen en un vaso Dewar con una pequeña cantidad de nitrógeno líquido durante 5 minutos. La descompresión brusca consiste en añadir agua hirviendo al CN_x-A sumergido en nitrógeno líquido. Posteriormente, el producto de la descompresión dispersado en agua se sonica durante 30 minutos a 80 °C. Estas muestras resultaron en una descamación de CN_x y se etiquetan como CN_x-F. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a los CN_x-F a 1000 °C en una atmósfera de argón durante una hora; esta muestra se etiqueta como CN_x-FHT.

2.1.3.2 Caracterización de Nanoribbons

En la figura 2.1.16 a) y b) se presentan imágenes CNx-P, y tratados con ácido (CNx-A), observándose que los extremos de los nanotubos se han abierto permitiendo la introducción fácil de N₂ líquido.

Las muestras CNx-A impregnados con N₂ líquido y expuestas a choque térmico en agua hirviendo se presentan en las figuras 2.1.16 c y f, en las que se puede observar que la descompresión ha sido eficiente. Se identificaron tres tipos de estructuras descomprimidos: a) CNx parcialmente descomprimidos que muestran una "forma de V", b) nanoribbons de CNx curvados, y c) nanoribbons de CNx completamente planos. Se han analizado unas 1,400 estructuras por SEM, y se ha encontrado que el 54% correspondían a CNx cerrados, mientras que el 46% a nanotubos abiertos. De las estructuras descomprimidas, se determinó que el 11% eran tubos parcialmente descomprimidos "en forma de V", el 53% nanoribbons curvos y el 36% consistió en nanoribbons completamente planos. El diámetro promedio de los CNx-P era 64 nm, y la anchura media de los nanoribbons de carbono obtenidos después del choque térmico fue de 162 nm. Este tamaño es relativamente más bajo de lo esperado para un nanotubo desplegado, posiblemente debido a la pérdida de las paredes exteriores durante el tratamiento ácido y la expansión térmica de N₂.

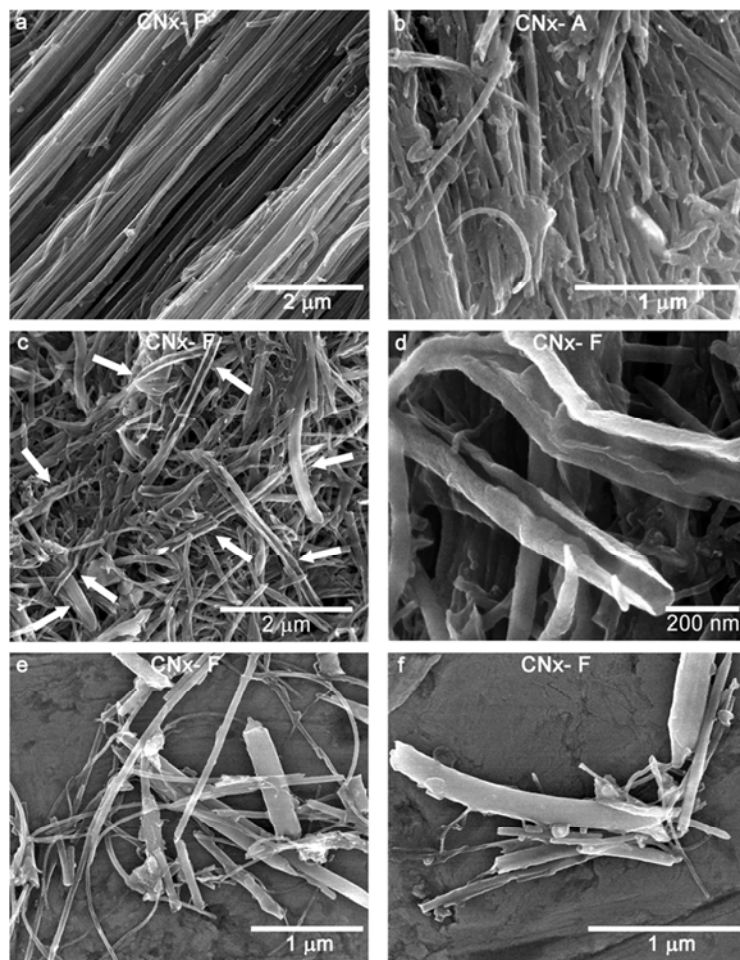


Figura 2.1.16. Imágenes SEM de CNx descomprimidos. Imágenes SEM de: a) CNx sintetizados tal cual (CNx-P); b) CNx tratados con ácido (CNx-A); c-f) CNx descomprimidos (CNx-F), las flechas indican los CNx descomprimidos.

Los nanoribbons de grafeno observados por TEM parecían transparentes con la ausencia de un núcleo hueco, una característica común de los nanotubos de carbono, lo que confirma que algunos CNx estaban completamente descomprimidos y transformados efectivamente en nanoribbons (ver Figura 2.1.17a, d y h). Curiosamente, imágenes HRTEM revelan que los bordes de estos pocos nanoribbons exhibieron bordes atómicamente lisos y en algunos casos los bordes muestran una rotación del patrón hexagonal causada por dos capas (o conjunto de capas) apiladas una sobre otra con un ángulo específico, como se indica por la transformada rápida de Fourier (FFT; véase la Figura 2.1.17b-c); en donde, los nanoribbons de CNx plano se exhiben bordes atómicamente lisos y continuos correspondientes a terminaciones zig-zag o armchair con apilamiento ABAB... (Figura 2.1.17e e i).

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

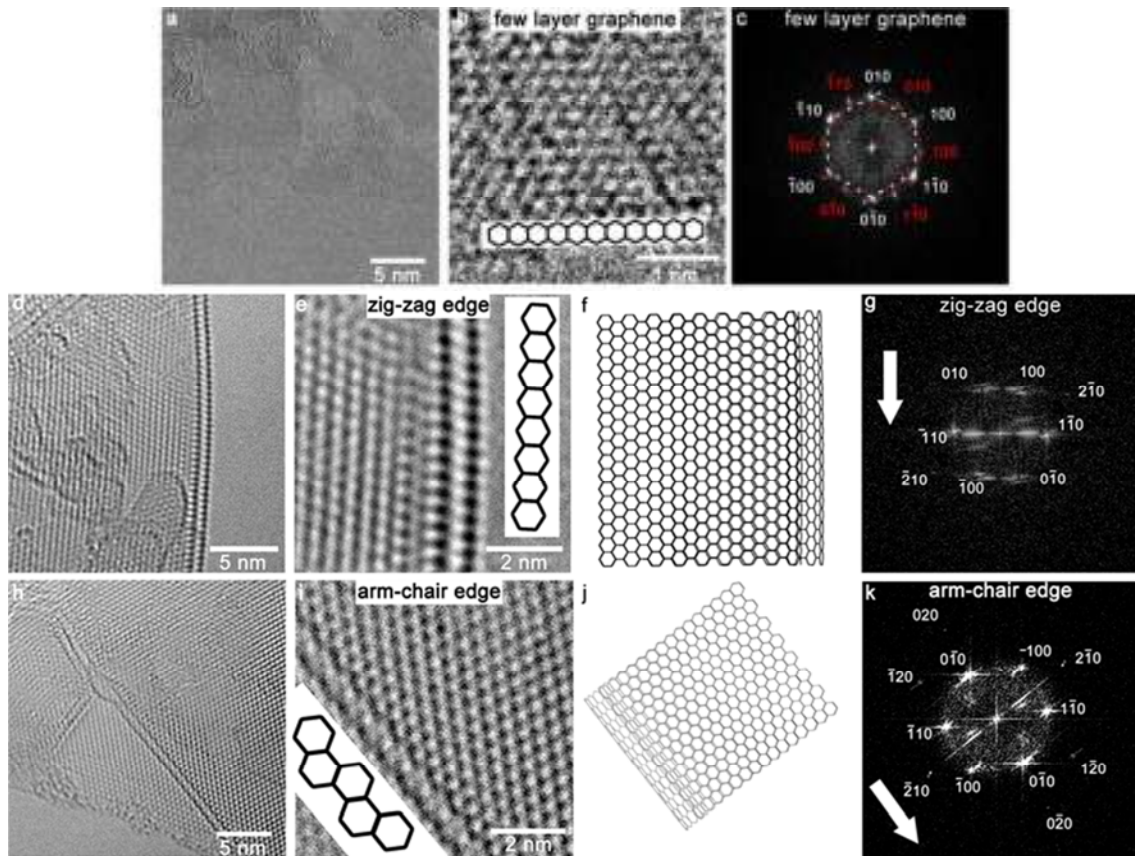


Figura 2.1.17. Imágenes HRTEM con su correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT) de CNx descomprimidos. a, b, c) apilamiento de las capas gráficas de los nanoribbons de CNx, d-g) bordes zig-zag, y h-k) armchair de nanoribbons de CNx. Modelos de los nanoribbons con bordes f) zig-zag y j) armchair. Las imágenes revelan la presencia de bordes lisos atómicamente b, d, e, h, i. Las flechas indican la dirección del borde de las nanocintas.

Los patrones de difracción de polvo de rayos X de CNx durante las diferentes etapas del proceso se muestran en la Figura 2.1.18. Se observa que los materiales conservan una estructura en capas aunque los planos (002) empiezan a ampliarse porque el número de capas apiladas se reduce lo que aumenta la separación entre capas (después de descomprimir o exfoliarlos, menos capas están perfectamente apiladas en los nanoribbons). También observamos grandes distancias entre las capas después del tratamiento con ácido (CNx-A), hasta 9,3 Å. Este gran espaciado se conserva, pero en menor extensión después del choque térmico en agua hirviendo (Figura 2.1.18). En el CNx-A también se observan otras distancias entre las capas correspondientes a 7,1 Å y 3,6 Å. Sorprendentemente, también encontramos otra fuerte reflexión situada a 3,1 Å (Figura 2.1.18), que corresponde a un tercio de la distancia entre capas 9,3 Å. La distancia entre capas 3,1 Å se ha observado previamente en grafito intercalado ácido

[12]. Es de destacar que la intercalación de materiales de grafito con ácido sulfúrico y nítrico se ha informado previamente con distancias entre las capas de hasta 14 Å [13].

Además, se observó que la intensidad de los picos de los CNx descomprimidos (CNx-F) son inferiores a los de los CNx tratados en ácido (CNx-A) (Figura 2.1.18). Esta observación indica que después de la expansión brusca con N₂, las señales que se originan a partir de la disminución de intercalación de ácido se deben a la formación de los nanoribbons. Así mismo, es de esperar la presencia de carburo de hierro (Fe₃C) durante todas las etapas del proceso, ya que no todos los nanotubos de CNx son completamente descomprimidos, y algunos de los carburo todavía permanece en el interior de los nanotubos parcialmente descomprimidos.

De acuerdo con los estudios de XRD, es importante hacer hincapié en que nuestros nanotubos descomprimidos, no muestran la formación de grafeno oxidado y exhiben un mayor grado de cristalinidad en comparación con los nanoribbons reportados previamente.

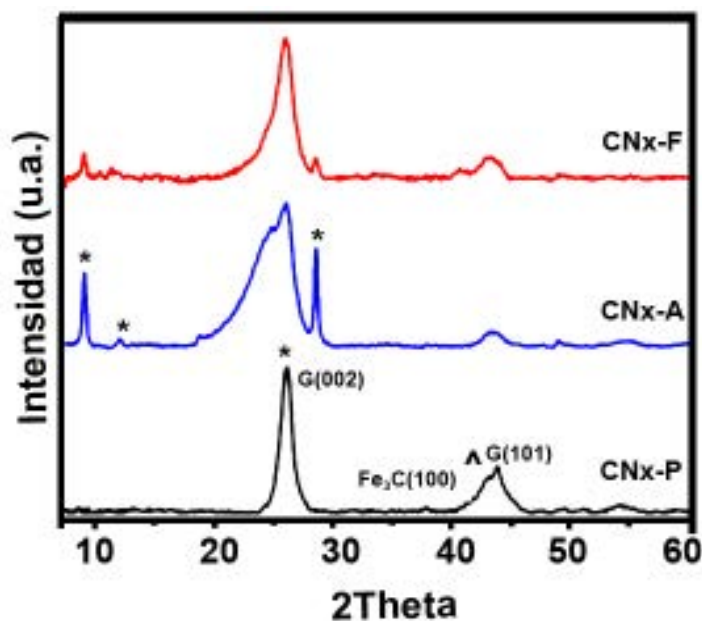


Figura 2.1.18. XRD de CNx descomprimidos de los diferentes materiales en donde (*) representa el plano del grafito (002), (^) indica el carburo de hierro (Fe₃C).

La espectroscopia Raman (Figura 2.1.19) indica que todas las muestras de CNx. exhiben la banda D (ca. 1554 cm⁻¹), banda G (ca. 1583 cm⁻¹), y banda G' (ca. 2650 cm⁻¹). El hombro al lado de la banda G surge en la muestra CNx-F y corresponde a la banda D' a 1620 cm⁻¹ e indica la formación de nanoribbons a través de la exfoliación eficaz de CNx. La transformación aumenta durante cada etapa de nuestro método, mostrado por

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

la variación en la relación I_D/I_G de 0,94 a 1,28. Sin embargo, después del tratamiento térmico (CNx-FHT), permanece prácticamente sin cambios (1,26), posiblemente debido a la presencia de los bordes reactivos de los nanoribbons.

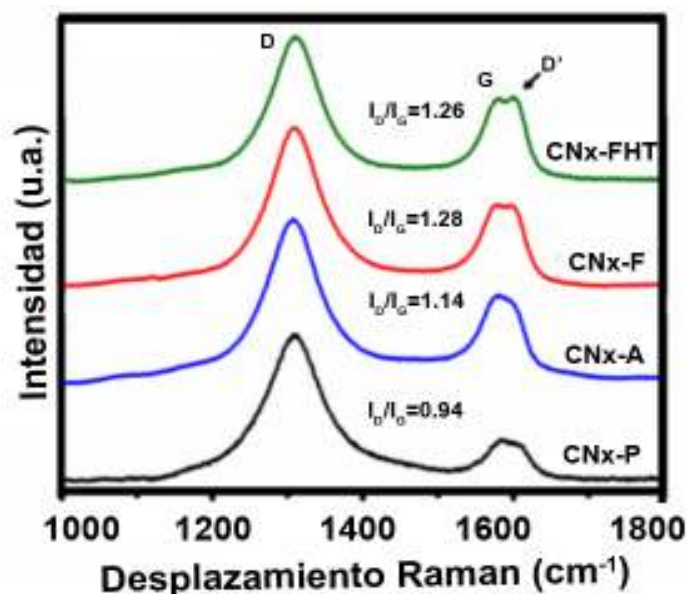


Figura 2.1.19. Espectroscopia Raman para las diferentes tipos de muestras expuesta a distintos tratamientos CNx-P, CNx-F, CNx-A y CNx-FHT.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en condiciones atmosféricas con el fin de tener una mejor comprensión acerca de la reactividad química de los nanoribbons (Figura 2.1.20). La derivada presenta un único pico centrado a 540 °C para CNx-P. Sin embargo, CNx-A presenta dos picos: uno situado a 500 °C y otro a 580 °C. Esto muestra que hay dos tipos de materiales reactivos dentro de la muestra; tubos abiertos y los restantes CNx sin abrir. El tratamiento ácido también puede limpiar la muestra reteniendo las estructuras cristalinas más estables, por lo tanto, hay un aumento de la estabilidad térmica de toda la muestra analizada. Finalmente, la muestra CNx-F muestra claramente dos picos independientes situados a 420 °C y 555°C.

Este primer pico puede corresponder a los nanoribbons de CNx que contenían bordes que dan a una mayor reactividad, y el siguiente pico centrado a 555°C, corresponde a los CNx que no fueron totalmente descomprimidos.

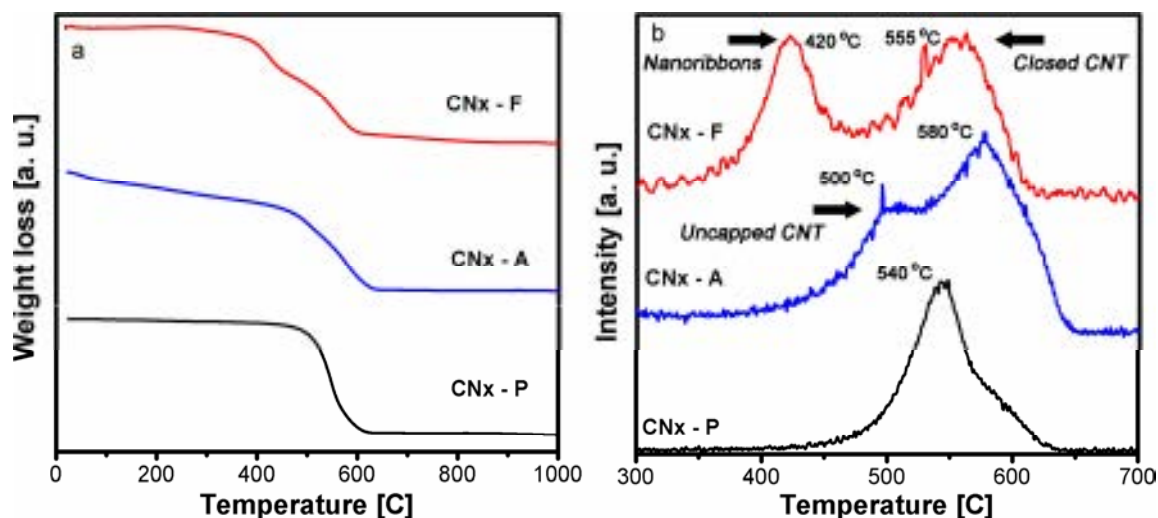


Figura 2.1.20. Análisis termogravimétrico de CNx descomprimidos a) de las diferentes muestras, y b) derivada de la pérdida de peso frente a la temperatura. El análisis se realizó utilizando 1 mg de la muestra en el aire a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los resultados indican claramente la presencia de dos tipos de materiales dentro de las muestras CNx-A y CNx-F.

2.1.4 Exfoliación de nanotubos de carbono dopados con grupos carboxílicos para la creación de nanoribbons de carbono

Con el fin de demostrar que nuestro método podría ser utilizado con otro tipo de nanotubos, hemos utilizado también COx sintetizados en presencia de etanol [2]. Se ha encontrado que los nanotubos de tipo abierto se descomprimen eficientemente a lo largo del eje de nanotubo. Las dimensiones medias de estas nanocintas son aproximadamente 210 nm de ancho y consisten en pocas capas gráficas, las cuales exhiben diferentes quiralidades.

En este caso, hemos observado que las cintas tenían más capas en comparación con CNx descomprimidos y presentaron más capas retorcidas (giradas) de grafeno. La difracción de rayos X de los COx no mostró una gran variación entre el espaciamiento entre capas. La espectroscopia Raman mostró tendencias muy similares en comparación con CNx. Por lo tanto, es evidente que este método podría ser utilizado potencialmente para producir bordes atómicamente lisos dentro de tubos descomprimidos, usando diferentes tipos de nanotubos y podría ser potencialmente usado para el estudio de materiales con capas intercaladas.

2.1.4.1 Método Experimental

Los nanotubos de carbono dopados con grupos carboxílicos (COx-P) se sintetizaron mediante CVD según se ha descrito anteriormente; al igual que para el tratamiento ácido de nanotubos de carbono (COx-A), mientras que los nanotubos resultantes del choque térmico (COx-F) se sintetizaron según el artículo [14] .

2.1.4.2 Caracterización

La figura 2.1.21a muestra una imagen SEM de COx-P, mientras que la Figura 2.1.21b muestra el tratamiento ácido de COx (COx-A) con puntas abiertas de nanotubos. Por otra parte, los COx-F expuestos al choque térmico revelan diferentes estructuras descomprimidas (Figura 2.1.21 c-e), tales como: COx parcialmente descomprimidos, nanoribbons curvos y nanoribbons completamente planos. De las estructuras observadas para este caso, el 12% perteneces a estructuras abiertas, dentro de estas estructuras descomprimidas el 45% es una descompresión de forma parcial, y el 55% se refiere a nanoribbons completamente planos y abiertos. El diámetro medio de los COx-P fue de 74 nm, mientras que los nanoribbons fueron 210 nm de ancho.

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

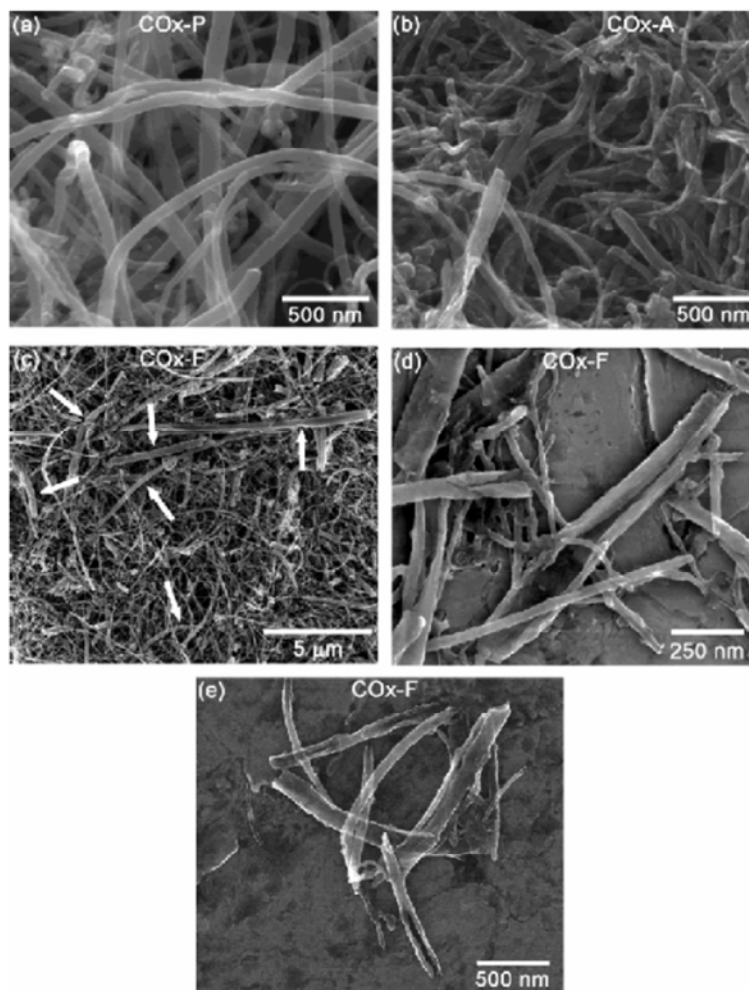


Figura 2.1.21. Imágenes SEM correspondientes a a) COx-P, b) COx-A, c-e) COx-F. Las flechas indican las estructuras descomprimidas.

Los nanoribbons no mostraron un núcleo hueco cilíndrico bajo TEM, típicamente observado para los COx, confirmando la descompresión de los nanotubos de carbono (Figura 2.1.22a-c). Sorprendentemente, las imágenes HRTEM revelan bordes atómicamente lisos de los nanoribbons. Aquí los nanoribbons exhiben diferentes quiralidades, donde cada capa tiene un ángulo de torsión diferente (Figura 2.1.22d - i), típicas de los nanoribbons de grafito [15].

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

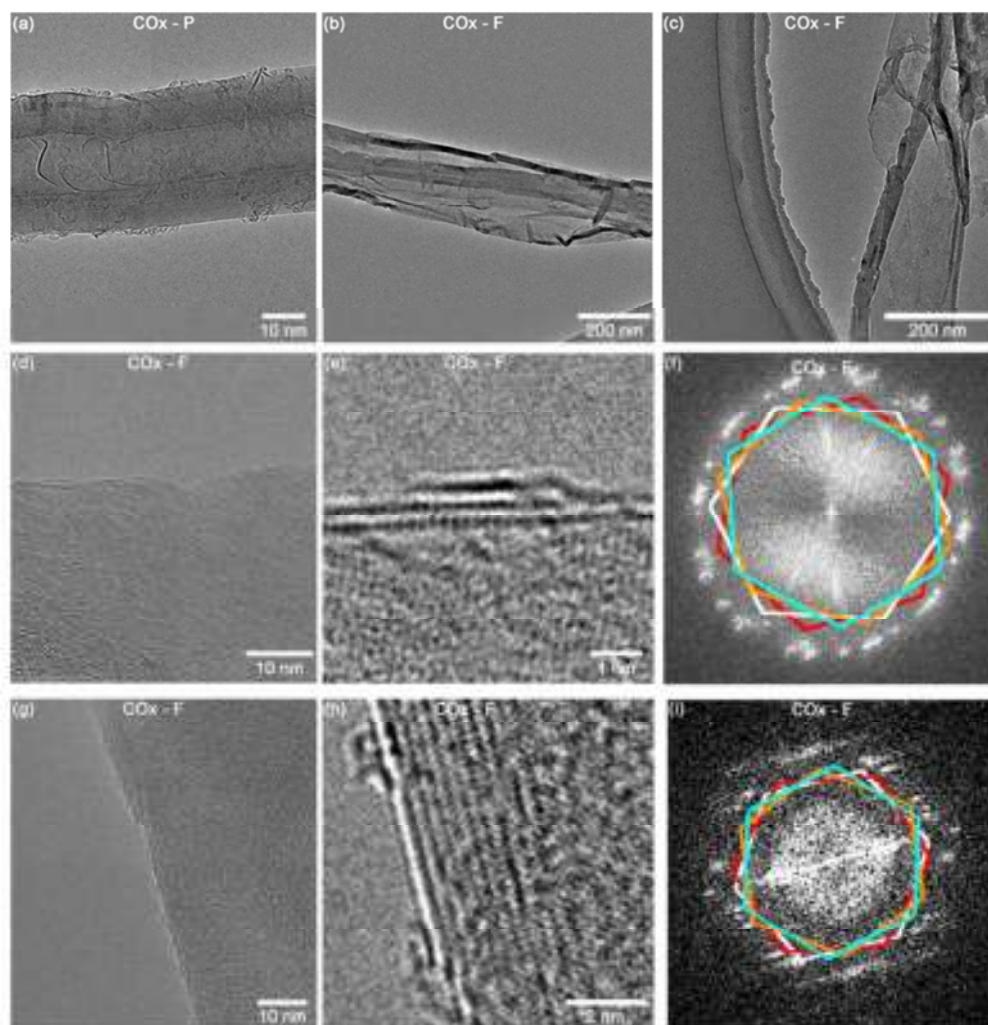


Figura 2.1.22. Imágenes HRTEM y sus correspondientes transformadas rápidas de Fourier (FFT) de COx descomprimidos. Imágenes de baja magnificación de a) COx-P y b,c) GNRs; d-h) Imágenes a altas magnificaciones revelan la presencia de bordes atómicamente lisos de los nanoribbons, f,i) con sus respectivas FFT, donde es evidente que las capas de grafeno se tuercen.

La espectroscopia Raman (Figura 2.1.23) mostró las típicas bandas D (ca. 1554 cm^{-1}), G (ca. 1583 cm^{-1}), y G' (ca. 2650 cm^{-1}), un hombro cercano a la banda G surge en la muestra de la COx-F y corresponde a la banda D'. Esta banda D' a 1620 cm^{-1} en el espectro de Raman del COx-F se origina a partir de una gran cantidad de sitios de borde, lo que indica la formación de nanoribbons a través de la descompresión eficiente de los COx. Hay un aumento en el desorden durante cada etapa del método, que se muestra por la variación en la relación I_D/I_G que va de 0,59 a 0,90 para la COx-P y COx-A, respectivamente, y luego a 0,94 para la muestra de la COx-F.

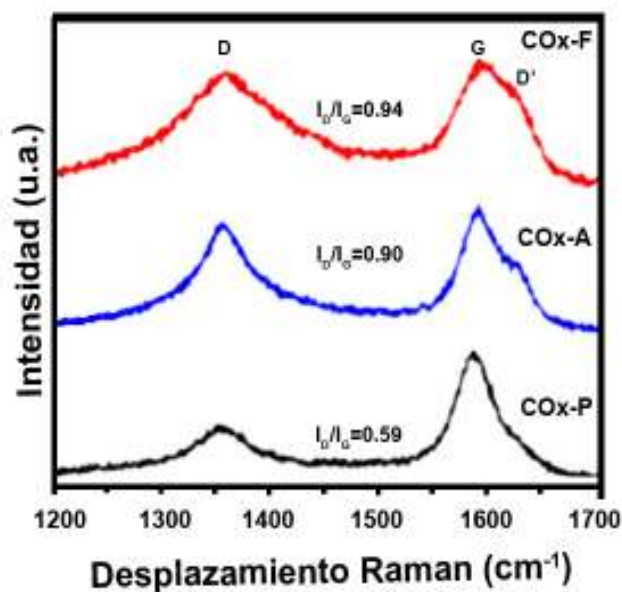


Figura 2.1.23. Espectros Raman con sus correspondientes relaciones I_D/I_G para a)COx-P, b)COx-A y c) COx-F.

En la difracción de rayos X (Figura 2.1.24) se observa que la separación entre las capas de las estructuras de carbono es aproximadamente constante: 3,43 Å, 3,40 Å y 3,39 Å para COx-P, COx-A y COx-F.

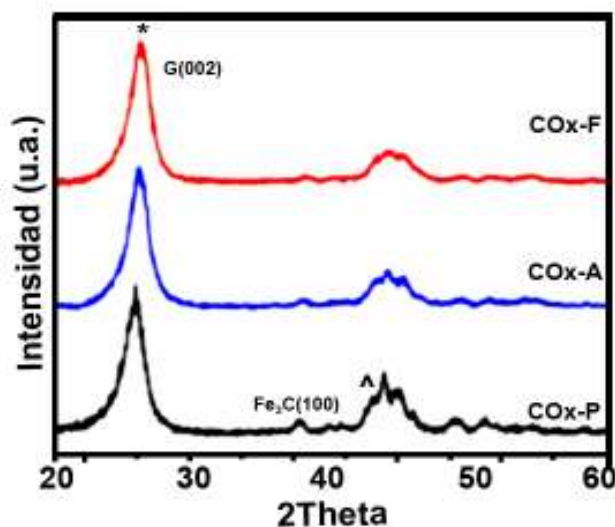


Figura 2.1.24.a) Difracción de Rayos X para (COx-P), COx tratados con ácido (COx-A) y COx descomprimidos (COx-F). (*) Representa el grafito en el plano (002), (^) indica carburo de hierro (Fe_3C).

El análisis termogravimétrico (TGA, Figura 2.1.25a) se realizó en atmósfera de aire. La derivada se muestra en la Figura 2.1.25b, donde se puede observar que la muestra COx-P presenta solo un pico centrado a 575 °C. Después del tratamiento con ácido (COx-A) se divide este pico en dos: uno ubicado en 445 °C y el otro a 595 °C, esto

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

indica claramente la presencia de dos tipos de materiales reactivos, los cuales son nanotubos de composición abierta y cerrada.

Las muestras COx-F presentan claramente dos picos independientes situados a 390 °C y 580 °C; el primer pico puede corresponder a nanoribbons con bordes que presentan mayor reactividad y el otro pico corresponde a COx que no están completamente descomprimidos.

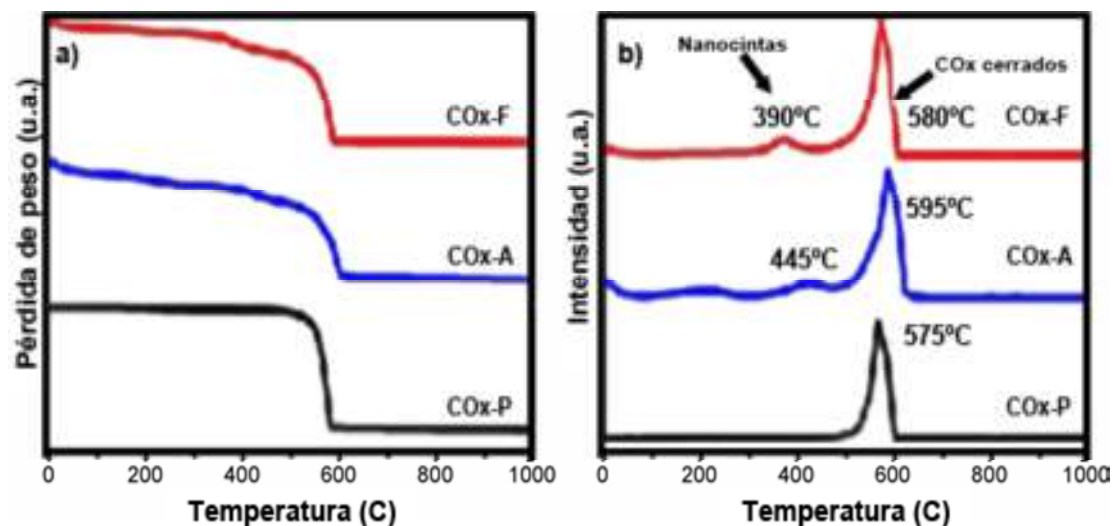


Figura 2.1.25. a) Análisis termogravimétrico de COx descomprimidos en sus etapas del proceso, b) derivada de la pérdida de peso frente a la temperatura. El análisis se realizó utilizando 1 mg de la muestra en el aire a una velocidad de calentamiento de 10 ° C / min.

2.1.5 Referencias

- [1] A. Morelos-Gómez, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, C. L. Dennis, R. D. Shull, H. Terrones, M. Terrones, «Controlling high coercivities of ferromagnetic nanowires encapsulated in carbon nanotubes,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 5906-5914, 2010.
- [2] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, J. M. Romo-Herrera, A. G. Rodríguez, H. Navarro, M. A. Vidal, H. Terrones, M. Terrones, «Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 453, nº 1-3, pp. 55-56, 2008.
- [3] Y. Chen, M. J. Conway, J. D. Fitz Gerald, J. M. Williams and, L. T. Chadderton, 2004., 42 8-9 , 1543-1548 , 0008-6223., «The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process,» *Carbon*, vol. 42, nº 8-9, pp. 1543-1548, 2004.
- [4] S. H. Lim, H. I. Elim, X. Y. Gao, A. T. S. Wee, W. Ji, J. Y. Lee, J. Lin, «Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes,» *Physical review B*, vol. 73, p. 045402, 2006.
- [5] B. C. Brodie, «On the atomic weight of graphite,» *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.
- [6] M. Terrones, «Materials science: nanotubes unzipped,» *Nature*, vol. 458, pp. 845-846, 2009.
- [7] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, «Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons,» *Nature*, vol. 458, pp. 872-876, 2009.
- [8] 108. A.G. Cano-Marquez, F.J. Rodriguez-Macias, J. Campos-Delgado, C.G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-López, D. Ramirez-Gonzalez, D.A. Cullen, D.J. Smith, M. Terrones, Y.I. Vega-Cantu, «Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 9, p. 15273, 2009.
- [9] X. Wang, H. Dai, « Etching and narrowing of graphene from the edges,» *Nat. Chem.*, vol. 2, pp. 661-665, 2010.
- [10] S.S. Datta, D.R. Strachan, S.M. Khamis, A.T.C. Johnson, «Crystallographic etching of few-layer graphene,» *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 1912-1915, 2008.
- [11] A.L. Elias, A.R. Botello-Mendez, D. Meneses-Rodriguez, V.J. Gonzalez, D. Ramirez-Gonzalez, L. Ci, E. Muñoz-Sandoval, P.M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, «Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels,» *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 366-372, 2010.

Capítulo 2.1. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

- [12] F. Kang, T. -Y. Zhang, Y. Leng, «Electrochemical of burn-off on thermal shock resistance of nuclear carbon materials,» *Carbon*, vol. 35, pp. 1167-1173, 1997.
- [13] T. Nakajima, Y. Matsuo, «Formation process and structure of graphite oxide,» *Carbon*, vol. 32, pp. 469-475, 1994.
- [14] A. Morelos-Gomez, S. M. Vega-Diaz, V. J. Gonzalez, F. Tristan-Lopez, R. Cruz-Silva, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, X. Mi, Y. Shi, H. Sakamoto, F. Khoerunnisa, K. Kaneko, B. G. Sumpter, Y. A. Kim, V. Meunier, M. Endo, E. Munoz-Sandoval, M. Terrones, «Crystalline Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges via a Novel Physico-Chemical Route,» *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 61, 2012.
- [15] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. Ahm Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, «Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene,» *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 2773-2778, 2008.

2.2.1 Oxidación por luz UV para los diferentes tipos de Nanotubos de Carbono (COx, GS, NTP)

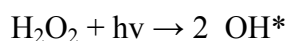
Con la finalidad de hacer a los nanotubos más reactivos y mejorar sus dispersabilidad se han empleado diversas técnicas: dopaje y funcionalización de los nanotubos de carbono.

Como ya hemos discutido los nanotubos de carbono suelen contener impurezas, como carbono amorfo y restos de catalizador. También, a causa de las fuerzas de Van der Waals entre tubos [1, 2] tienden a aglomerarse y formar ramilletes, lo que dificulta la dispersión en sistemas acuosos. Para mejorar su dispersión en estos medios y para purificarlos hemos usado principalmente el tratamiento químico, con el propósito de crear grupos funcionales en la superficie, así como en las paredes laterales de los nanotubos de carbono [2] (grupos carboxilo e hidroxilo) pues estos facilitan la exfoliación de ramilletes de CNT, y aumentan la solubilidad en medios polares [3, 4].

En un principio, la oxidación comienza en los extremos del nanotubo de carbono, donde la distribución de pentágonos implica mayor tensión de su red gráfica [5]; estos defectos en los nanotubos de carbono juegan un papel crucial en el proceso de oxidación [6]. Los defectos y una alta curvatura en los nanotubos de carbono, junto con un tratamiento oxidativo producen un aumento en la cantidad de hibridaciones tipo sp³ de los átomos de carbono que poseen grupos fenol, lactona, quinona, carboxilo y otros grupos [7]. Por lo tanto, el tratamiento de nanotubos de carbono con agentes oxidantes fuertes causa graves defectos superficiales en la red gráfica de los nanotubos aunado a una disminución de la longitud de los nanotubos [8].

En este trabajo se va a explorar la oxidación de CNT con H₂O₂. El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es uno de los oxidantes más potentes y una sustancia química respetuosa del medio ambiente, ya que no produce productos residuales nocivos [9]. Podría ser utilizado en la oxidación química de nanotubos de carbono, utilizándose solamente el H₂O₂ [10] o en combinación con ácidos [11].

Un ejemplo sobre la oxidación por H₂O₂ es el trabajo realizado por Avilés [12], en el que el H₂O₂ promueve un aumento en los grupos hidroxilo y carbonilo en la superficie de MWCNTs. Por su parte, Qui [11] informó de un proceso eficiente utilizando UV/H₂O₂ para el tratamiento oxidativo de MWCNTs, donde se generan radicales *OH por la radiación UV y el peróxido de hidrógeno:



2.2.1.1 Método Experimental

Materiales

Para la oxidación de los nanotubos de carbono con tratamiento ácido, se empleó peróxido de hidrógeno H_2O_2 de Panreac y radiación UV (Philips Lighting 250HPLN 250W). Para la titulación de nanotubos de carbono se emplearon hidróxido de sodio (NaOH), ambos suministrados por Sigma Aldrich.

Para comparar comportamientos se utilizaron diferentes nanotubos: dopados con oxígeno, COx; nanotubos de carbono multicapa MWCNT comprados a GS y nanotubos de pocas capas NTP comprados de Shenzhen Nanotec.

Método de Síntesis

En el caso de la oxidación por radiación UV los Nanotubos se dispersaron con H_2O_2 y fueron dejados en agitación magnética y expuestos a radiación UV a diferentes tiempos. Después de su respectivo tratamiento, los nanotubos fueron filtrados y lavados con agua varias veces, para posteriormente secarse a $80^{\circ}C$ al vacío durante 24 horas.

Para fines de identificación en la presente tesis, los nanotubos oxidados por radiación UV fueron nombrados como MuestraXmin donde X se refiere al tiempo de oxidación y Muestra se refiere al tipo de nanotubos los que pudieron ser COx, GS y NTP, en el caso de los COx tratados 15min sin luz UV se les nombró como COxsUV.

2.2.1.2 Caracterización de Nanotubos de Carbono

La Figura 2.2.1 muestra imágenes HRTEM de los sistemas más representativos. Se puede observar que el diámetro correspondiente a COx sin tratamiento es de 40nm (30 capas gráficas en su estructura), a los 15 minutos de oxidación se observó una disminución de diámetro a 28nm (19capas) y para 30 minutos a 15 nm (9 capas). Lo mismo fue observado para la muestra de NTP con un tamaño de diámetro inicial de 18nm (20 capas), para 15 minutos se observó de 8nm (9 capas) y finalmente para un tiempo de 30 minutos con oxidación a 6nm (4 capas), mientras que para los nanotubos GS su tamaño inicial fue de 24nm con 23 capas, para 15 minutos fue de 16nm con 16

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

capas y tras 30min de exposición fue de 12 capas con 13nm. En la tabla 2.2.1 se resumen estos resultados.

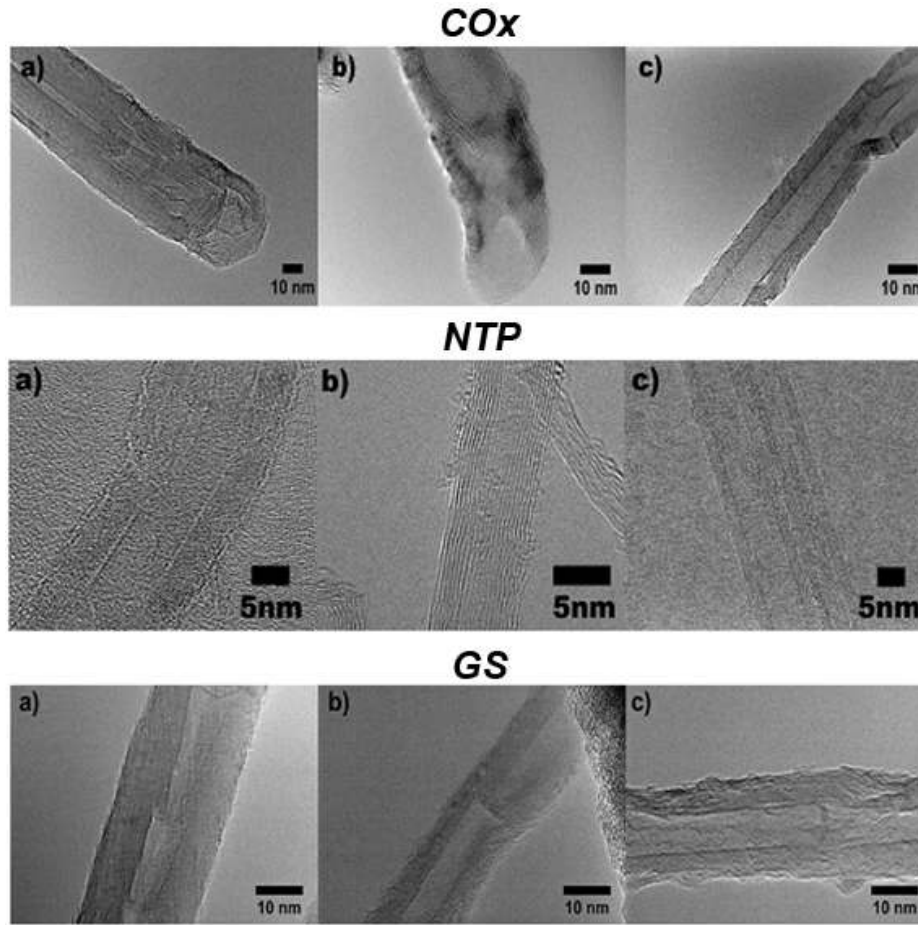


Figura 2.2.1. Imágenes HRTEM de los diferentes tipos de nanotubos COx, a) sin tratamiento de oxidación, b) a 15 minutos de exposición con H_2O_2 y finalmente, c) para un tiempo correspondiente a 30 minutos para los COx; Imágenes HRTEM de los nanotubos NTP, a) tal cual fueron recibidos, b) a 15 minutos de exposición con H_2O_2 y finalmente, c) para un tiempo correspondiente a 30 minutos; y, finalmente nanotubos GS al igual que las imágenes anteriores a) es para los nanotubos sin tratamiento de oxidación, b) a 15 minutos de exposición con H_2O_2 y, c) para un tiempo de 30.

H_2O_2 /UV tiempo oxidación	\varnothing (COx)	\varnothing (NTP)	\varnothing (GS)	No. paredes (COx)	No. paredes (NTP)	No. paredes (GS)
0min oxd	61.10nm	8.25nm	10.46nm	30	20	23
15min oxd	31.75nm	6.08nm	7.49nm	19	9	16
30min oxd	14.91nm	3.28nm	6.48nm	9	4	13

Tabla 2.2.1. Diámetro medio y número de paredes para COx, NTP y GS como una función del tiempo de oxidación de H_2O_2 / UV obtenidos por HRTEM. Para lo cual, se midieron un total de 100 CNTs en cada tiempo de oxidación.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Además, es posible observar algunos puntos de delaminación en las paredes de nanotubos de carbono para cada tipo de nanotubo de carbono, las cuales se pueden apreciar en la Figura 2.2.2.

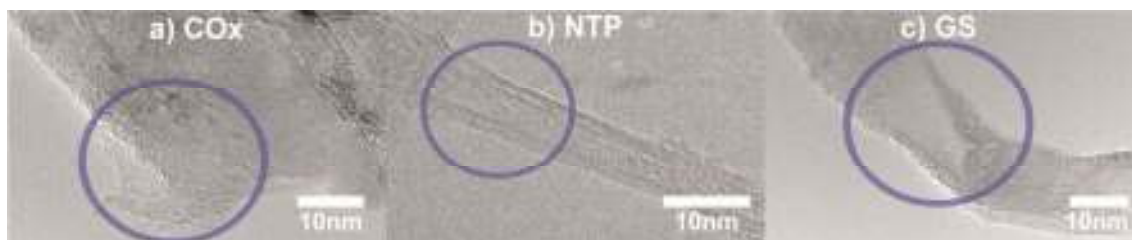


Figura 2.2.2. Imagen HRTEM para diferentes tiempos de oxidación: COx (15 minutos), NTP (30 minutos) y GS (30 minutos).

Las distribuciones de tamaño a diferentes tiempos de oxidación se presentan en la Figura 2.2.3. Aquí, se observa claramente el efecto de la oxidación disminuyendo considerablemente el diámetro del nanotubo de carbono, que es más evidente para los COx, el cual podría deberse a una relación entre el diámetro y la estabilidad del nanotubos (mayor diámetro implica una menor estabilidad), en comparación con los nanotubos de carbono de pequeño diámetro.

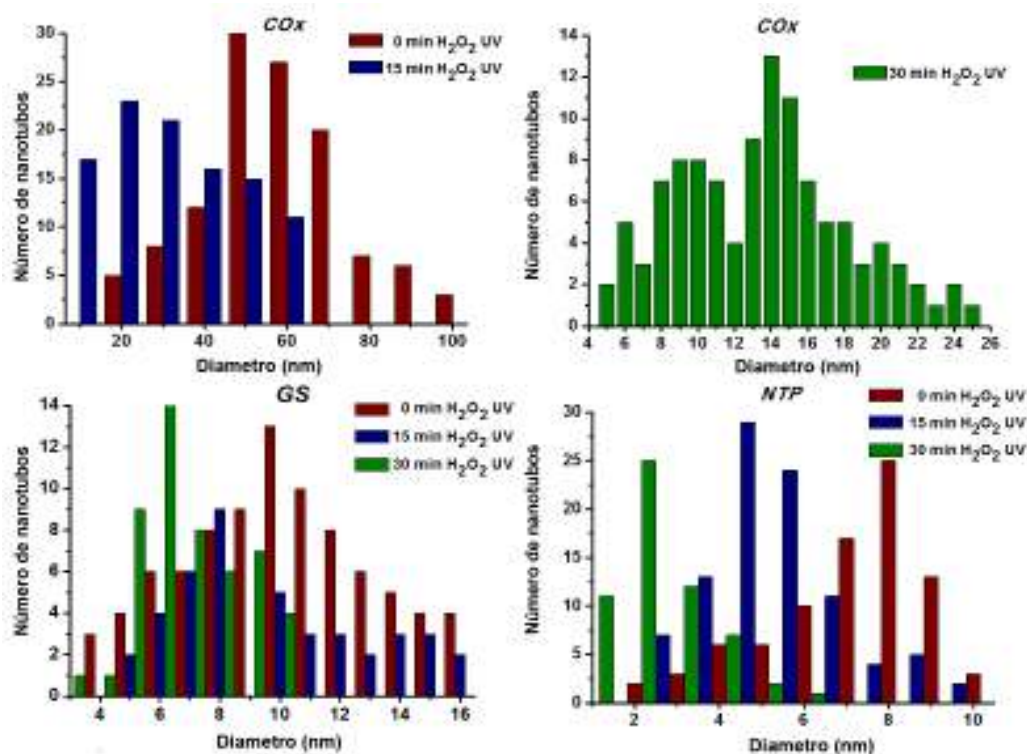


Figura 2.2.3. Distribución del tamaño de nanotubos de carbono a diferentes tiempos de oxidación. a, b) correspondiente a COx para 0, 15 y 30 minutos que presentan un diámetro igual a $61,10 \pm 11.75$ nm, $31,75 \pm 12.02$ nm y $14,91 \pm 6.18$ nm, respectivamente; c) nanotubos GS con diámetro igual a $10,46 \pm 5.35$ nm,

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

$7,49 \pm 4,73$ y $6,48 \pm 2,87$ nm correspondiente a 0, 15 y 30 minutos de oxidación; d) para NTP con un diámetro medio de $8,25 \pm 1,95$ nm, $6,08 \pm 2,16$ y $3,28 \pm 1,91$ nm a 0, 15 y 30 minutos.

Los espectros Raman de nanotubos de carbono se muestran en la Figure 2.2.4; se componen de tres bandas características, la banda D (1338 cm^{-1}), G ($1,572 \text{ cm}^{-1}$) y G' (1608 cm^{-1}).

Para la muestra de COx se presentan los siguientes resultados, en donde la muestra con mayor cantidad de defectos en su estructura pertenecen a los COx y COx15min; mientras que las muestras con un mayor grado de cristalinidad corresponden a COx12min seguido del COx30min.

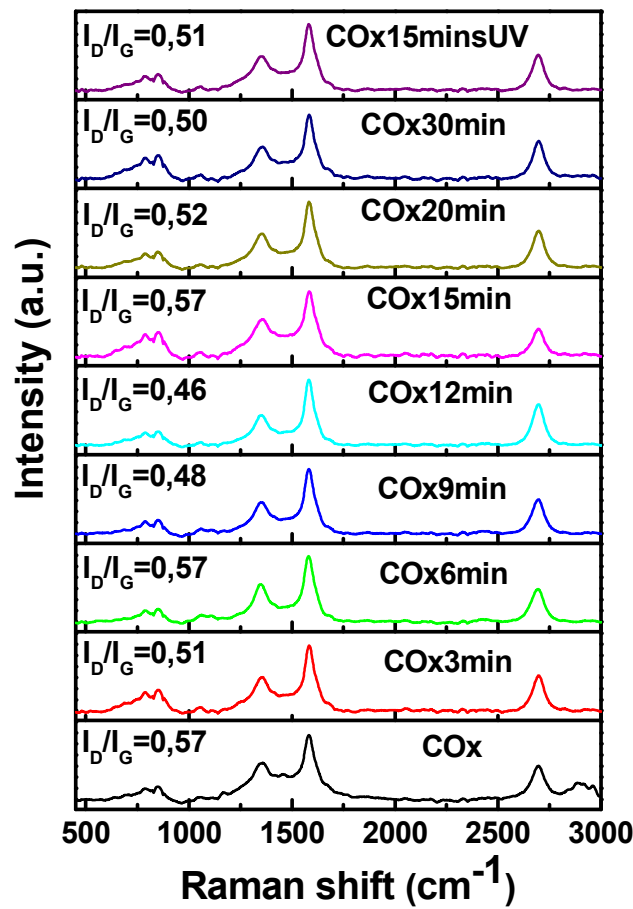


Figura 2.2.4. Espectroscopia Raman para los diferentes tiempos de oxidación

La relación entre el tiempo de oxidación con las relaciones de bandas I_D/I_G y I_G/I_D se muestra en Figura 2.2.5, en donde se muestra que las variaciones correspondientes al grado de cristalinidad es cíclico.

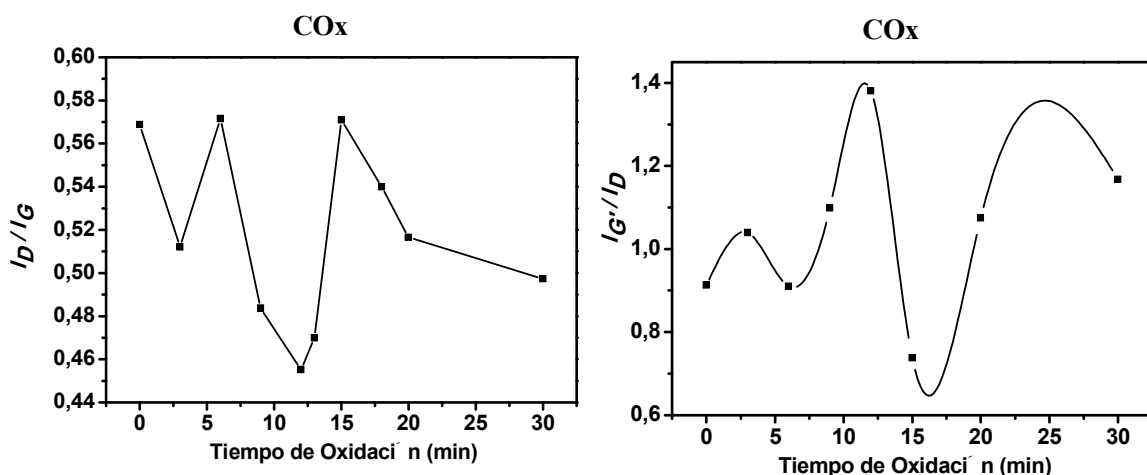


Figura 2.2.5. Relación entre cristalinidad y tiempo de oxidación de los nanotubos de carbono COx, siendo los nanotubos expuestos a 12min de oxidación los más cristalinos y la relación de intensidades I_G/I_D de los diferentes tiempos para COx tratados por oxidación.

Los espectros Raman para la muestra de GS se presentan en la Figura 2.2.6). El análisis de la variación de las relaciones de bandas I_D/I_G y I_G/I_D se presenta en la figura Figura 2.2.7.

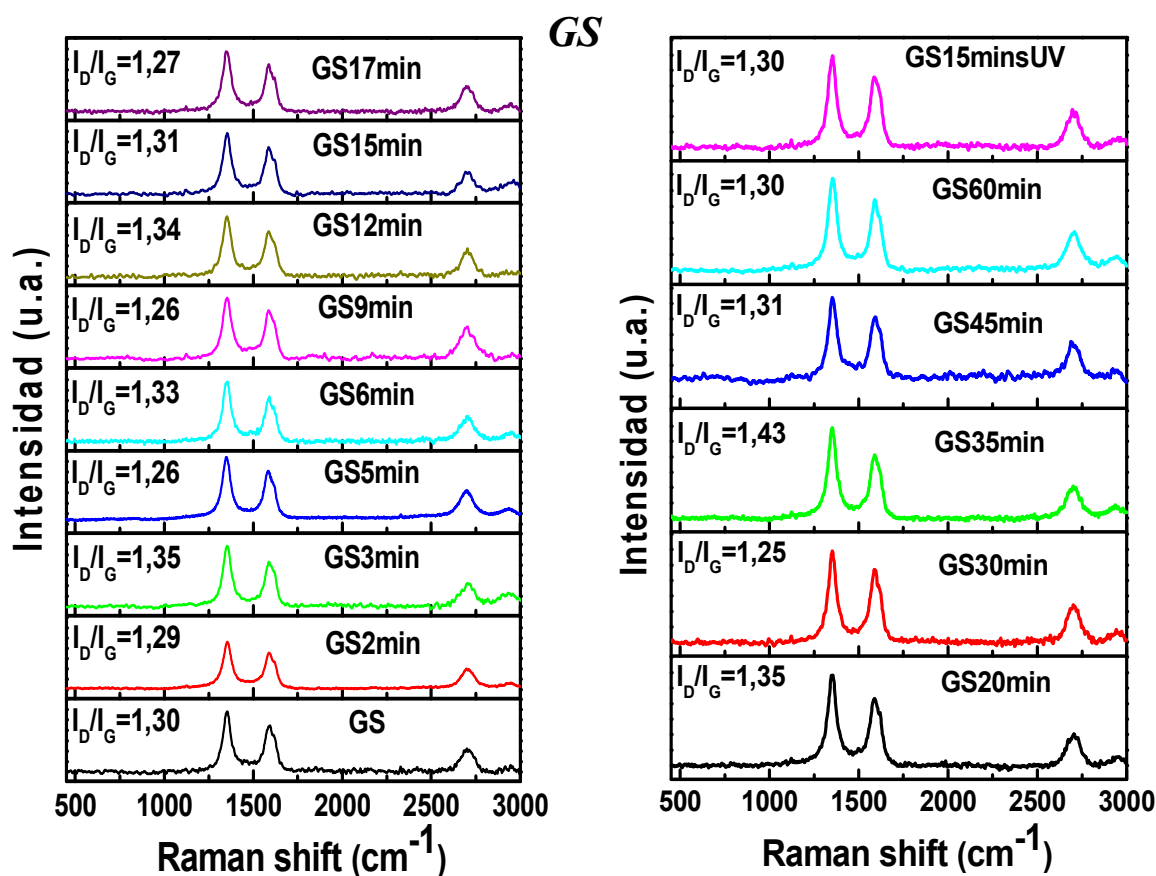


Figura 2.2.6. Espectroscopia Raman para los diferentes tiempos de oxidación para nanotubos GS con tiempos de 0 a 17min de oxidación UV y para tiempos de 20 a 60 min de oxidación UV.

En esta figura se observa con gran claridad un comportamiento cíclico en la relación I_D/I_G análogo al que se observó en los COx. Sin embargo, la relación I_G'/I_D , que es inversamente proporcional a la densidad de defectos, no sigue ningún comportamiento sistemático con el diámetro esperado según los análisis por TEM.

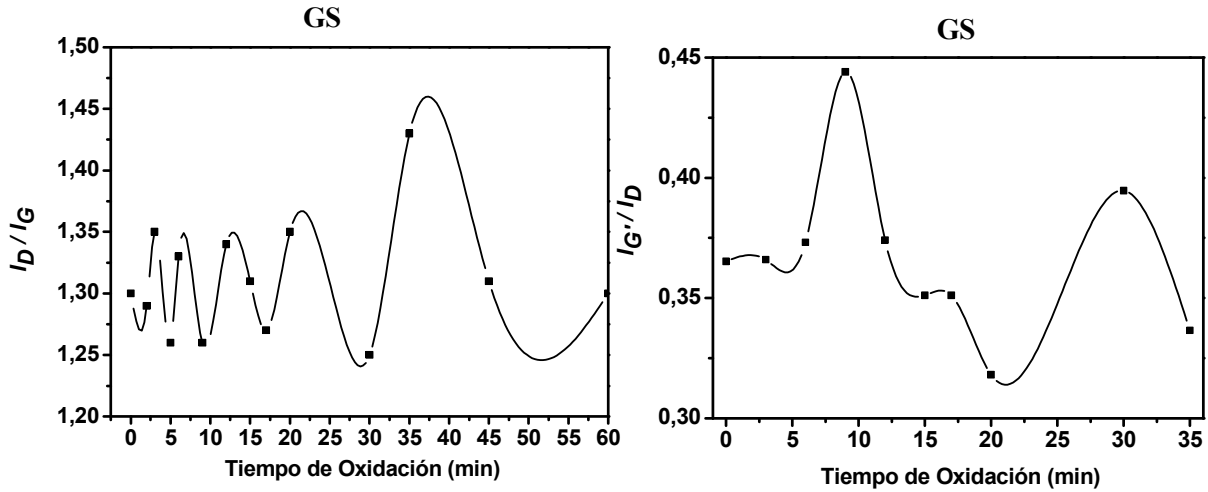


Figura 2.2.7. Relación entre cristalinidad y tiempo de oxidación de los nanotubos de carbono GS, siendo el más gráfico la muestra GS30min; y, la relación de intensidades I_G'/I_D de los diferentes tiempos para GS tratados por oxidación.

Los resultados de espectroscopia Raman para los nanotubos NTP se presentan en la Figura 2.2.8. El análisis de las relaciones de bandas en función del tiempo de oxidación se muestra en la Figura 2.2.9.

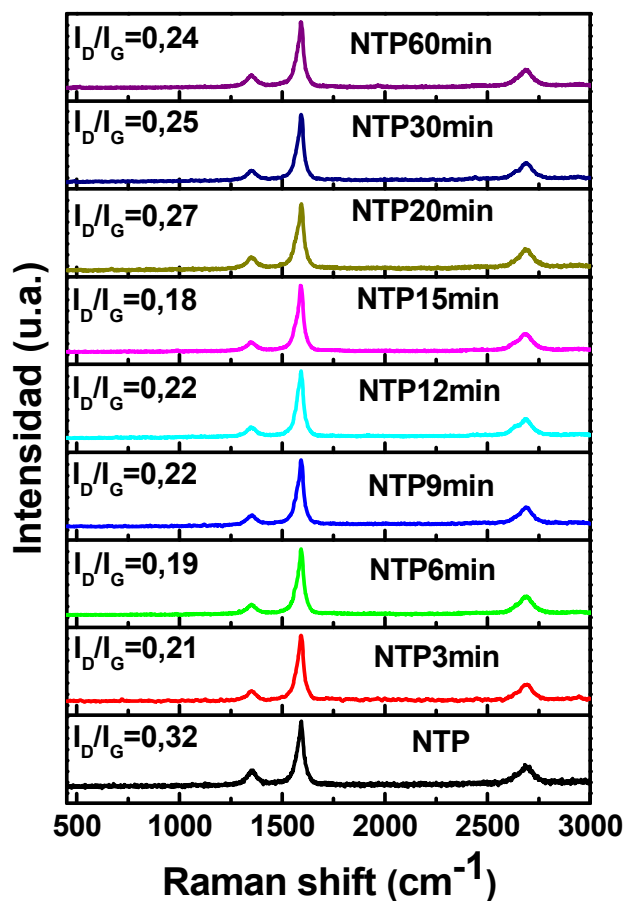


Figura 2.2.8. Espectroscopia Raman para los diferentes tiempos de oxidación para nanotubos NTP de 0 a 60 min de oxidación UV, en este caso se aumentó la oxidación hasta 60min ya que se quería ver si era el tiempo necesario para la total deslaminación de los nanotubos o la creación de SWCNTs, que en este caso a pesar que no se alcanzan a apreciar en la gráfica de NTP60min, estos presentaron los picos típicos RBM correspondientes a SWCNTs.

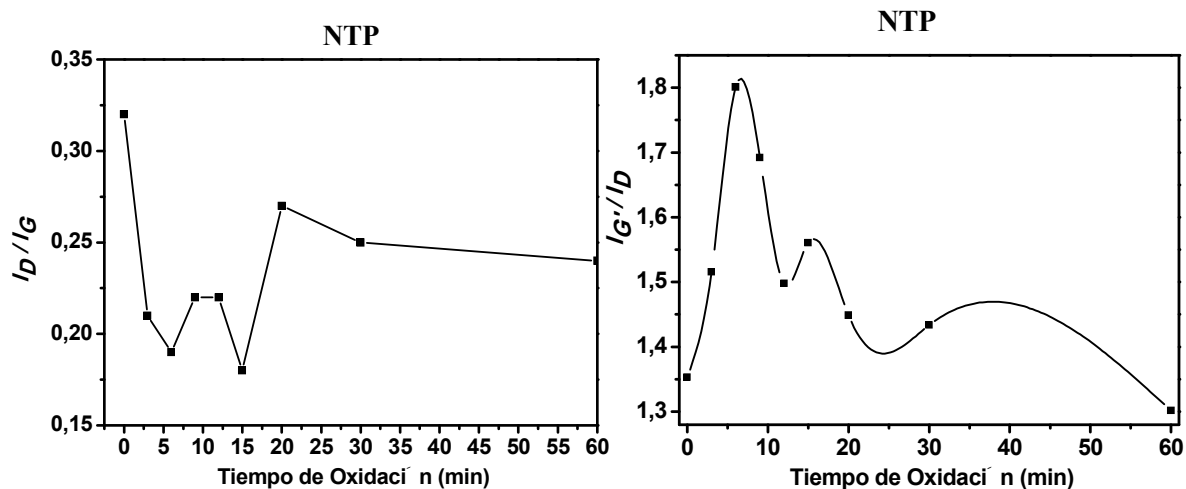


Figura 2.2.9. Relación entre cristalinidad y tiempo de oxidación de los nanotubos de carbono NTP.

Relación de intensidades I_G/I_D de los diferentes tiempos para NTP tratados por oxidación, en este caso los mínimos encontrados en la gráfica corresponden con los mínimos observados en la gráfica de I_D/I_G .

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Con la finalidad de complementar estos resultados y observar los grupos que intervienen en el proceso de oxidación y el porcentaje de estos en la superficie de los nanotubos de carbono en función del tiempo de oxidación se utilizó XPS.

En la Tabla 2.2.2, se pueden observar los principales enlaces y sus correspondientes energías de anclaje que se han empleado para deconvolucionar e identificar los grupos funcionales de nuestras muestras de interés.

C1s	Rango de energía de enlace (eV)
C=C, Graphitic or poliaromatic	284.5 – 284.6
C-C, Aliphatic	285.5 – 285.6
C-O, Alcohol and/or ether	286.4 – 286.9
C=O, Ketone and/or amide	287.2 – 287.8
COO, Carboxylic, lactone, anhydride or ester	288.7 – 289.1
C*, Plasmon or transition $\pi \rightarrow \pi^*$	290.5 – 291.2
O1s	
C=O, Carbonyl in ketone, lactone, ester	531.0 – 532.0
C-O, Alcohol, ester, lactone	533.0 - 532.6
COOH, Carboxylic	533.9 - 534.9

Tabla 2.2.2. Rangos de energía de enlace (eV) de varios grupos funcionales utilizados para la deconvolución de los espectros de XPS.

En cuanto a los resultados obtenidos para COx se pueden observar sus espectros de XPS en la Figura 2.2.10, y en la tabla 2.2.3 anexa se presenta la composición superficial. Para los espectros XPS fueron realizados a un rango general (0-1.000 eV) y las regiones estrechas correspondientes a C1s (270-330 eV) y O1s (520- 540 eV) deconvolucionados en el software CasaXPS.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

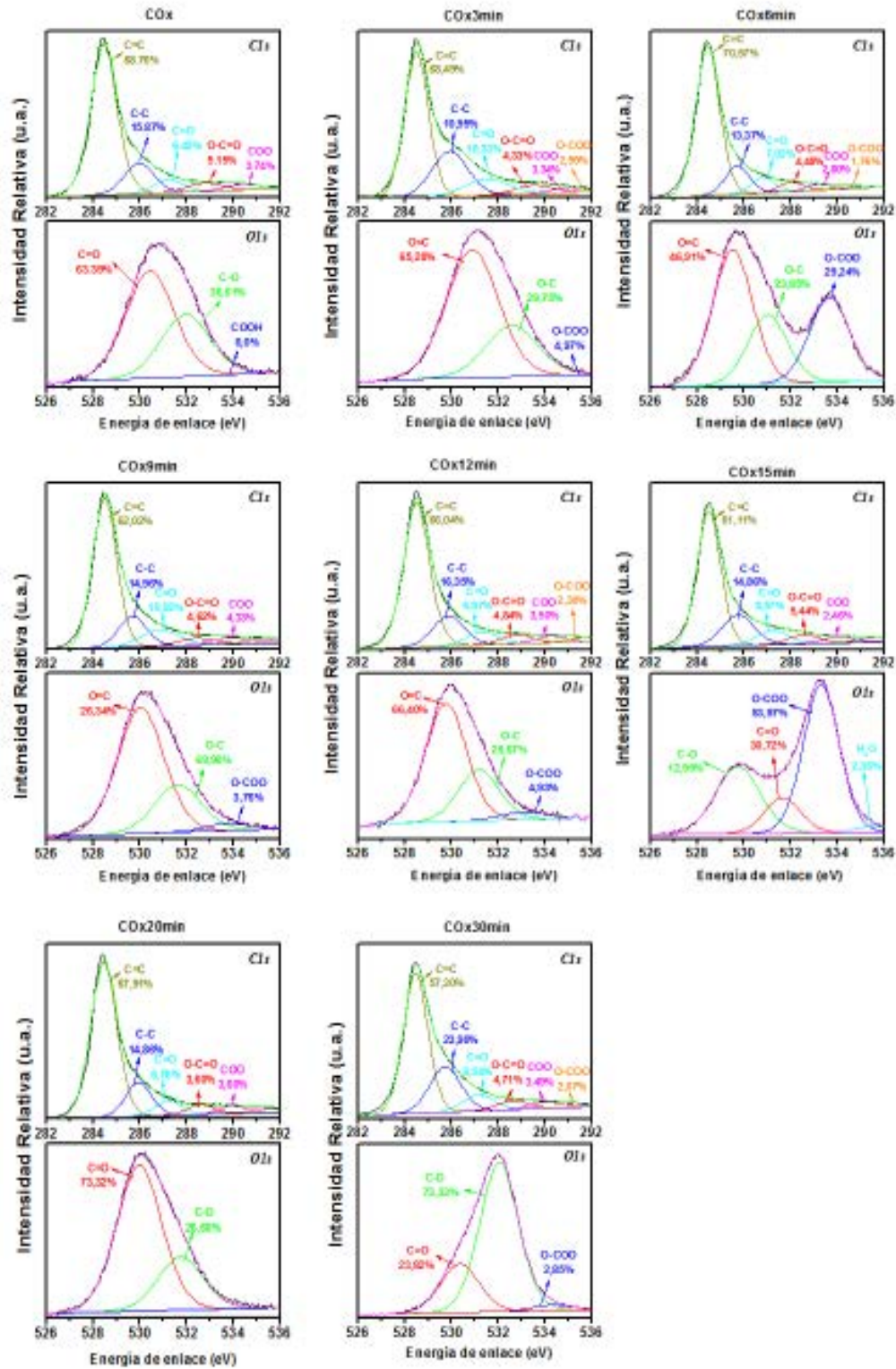


Figure 2.2.10. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para a) COx; b) COx3min; c) COx6min; d) COx9min; e)COx12min; f) COx15min; g) COx20min h) COx30min.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Grupos % Muestra	O			C					
	O-COO	O-C	O=C	C=C	C-C	C=O	O-C=O	COO	O-COO
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
COx	0.0	36.6	63.4	68.8	15.9	6.5	5.2	3.7	-
COx3min	5.0	29.8	65.3	68.5	11.0	10.3	4.3	3.3	2.6
COx6min	29.2	23.9	46.9	70.6	13.4	7.0	4.5	2.8	1.8
COx9min	3.8	26.3	69.9	62.0	15.0	10.9	4.6	4.3	-
COx12min	4.9	28.7	66.4	66.0	16.4	7.0	4.8	3.5	2.3
COx15min	54.0	13.0	30.7	61.1	14.9	8.8	5.4	2.5	-
COx20min	0.0	26.7	73.3	67.9	14.9	6.8	3.6	3.6	-
COx30min	2.9	73.3	23.8	57.3	23.9	8.5	4.7	3.5	2.0

Tabla 2.2.3. Los porcentajes de los gráficos correspondientes con las figura 4.17; las tres primeras columnas corresponden a la primera gráfica a la región O1s de cada muestra, mientras las otras columnas corresponden a los resultados de C1s de cada tipo de nanotubo de carbono.

Por otra parte, una gráfica representativa de cada uno de los principales grupos funcionales y su cuantificación a lo largo del tiempo puede observarse en la Figura 2.2.11 en la que se aprecia otra vez un comportamiento cíclico en la oxidación de los nanotubos con un máximo de 53.97% de grupos carboxílicos para COx15min.

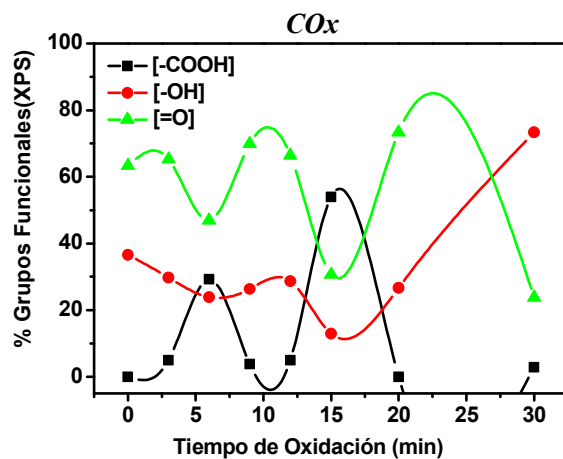


Figura 2.2.11. Gráfica de grupos funcionales correspondientes a COOH, OH y C=O respecto a su concentración con el tiempo de oxidación, en donde es posible observar que existe una mayor concentración de COOH para tiempos de 20min, para OH se tiene mayor porcentaje en muestras de 30minutos mientras que para los C=O corresponden a tiempos de 15min, encontrándose el mismo tipo de comportamiento cíclico que en las gráficas Raman presentadas anteriormente ya que posiblemente la

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

mayor incorporación de grupos funcionales implica una mayor cantidad de defectos que también es apreciada por los resultados Raman.

Para el caso de los nanotubos GS los espectros de XPS se presentan en la Figura 2.2.12 y en la tabla 2.2.4 la correspondiente composición superficial

GS

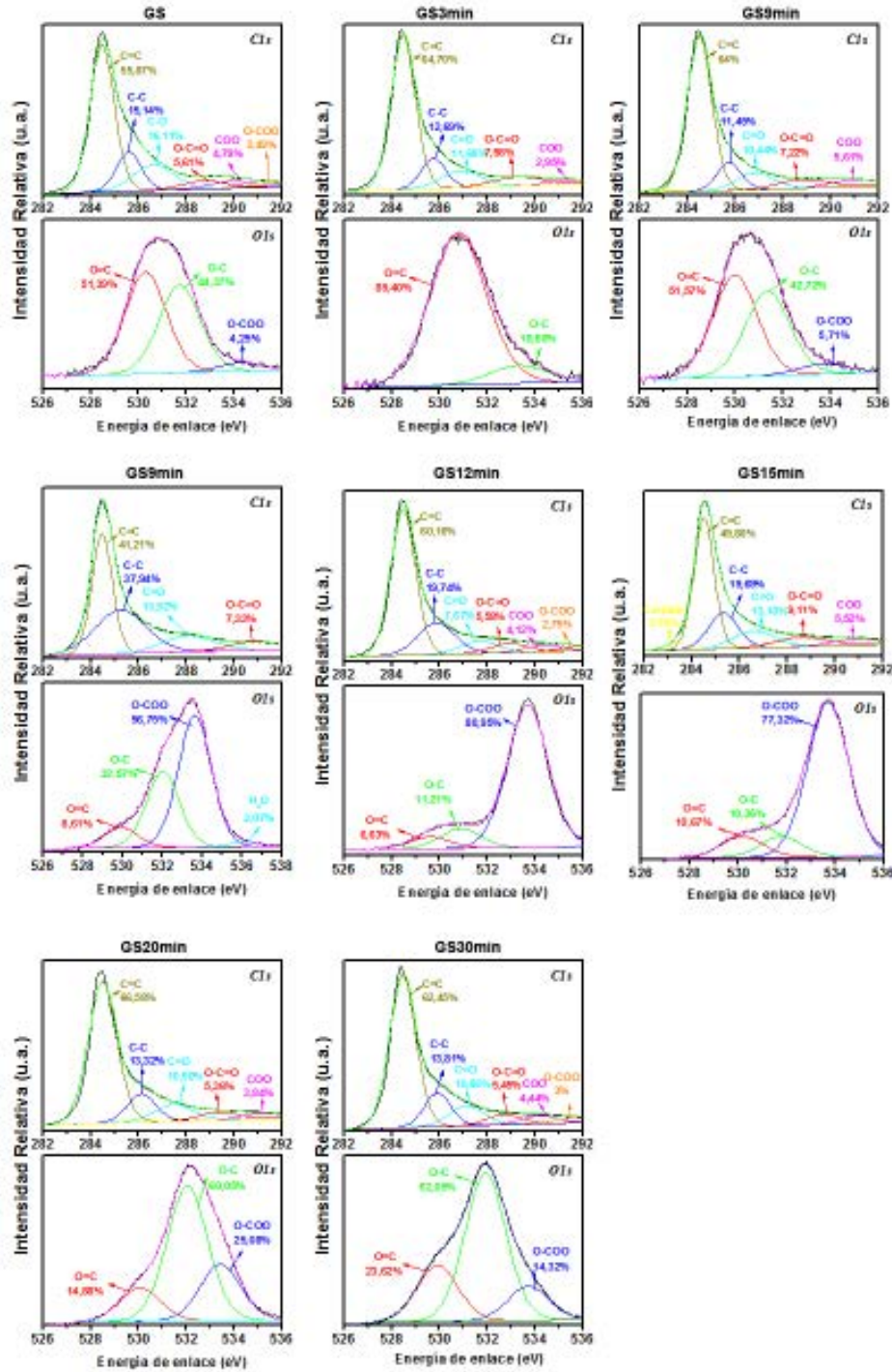


Figure 2.2.12. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para a) GS; b) GS3min; c) GS6min; d) GS9min; e) GS12min; f) GS15min; g) GS20min; h) GS30min.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Grupos % Muestra	O			C					
	O-COO	O-C	O=C	C=C	C-C	C=O	O-C=O	COO	O-COO
	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.
GS	4.3	44.4	51.4	55.9	15.1	16.1	5.6	4.8	2.5
GS3min	-	10.6	89.4	64.7	12.7	11.7	8.0	3.0	-
GS6min	5.7	42.7	51.6	64.0	11.5	10.1	7.2	5.6	-
GS9min	56.8	32.6	8.6	41.2	38.0	13.9	7.3	-	-
GS12min	81.0	11.2	6.6	60.2	19.7	7.7	5.6	4.1	2.8
GS15min	77.3	10.4	10.7	49.8	19.7	15.2	9.1	5.5	-
GS20min	25.1	60.1	14.9	66.6	13.3	10.9	5.4	3.8	-
GS30min	14.3	62.1	23.6	62.5	13.8	10.9	5.5	4.4	3.0

Tabla 2.2.4. Los porcentajes de los gráficos correspondientes con las figura 4.19; las tres primeras columnas corresponden a la primer gráfica de O de cada muestra, las otros seis columnas corresponden a los resultados de C de cada tipo de nanotubo de carbono como en el caso anterior.

Una gráfica representativa de cada uno de los principales grupos funcionales y su cuantificación a lo largo del tiempo puede observarse en la Figura 2.2.13. Donde se aprecia un comportamiento cíclico debido a la oxidación de los nanotubos de carbono, sin embargo en este caso no se forma un patrón tan claro con relación a los espectros Raman, como los anteriormente observados para los COx.

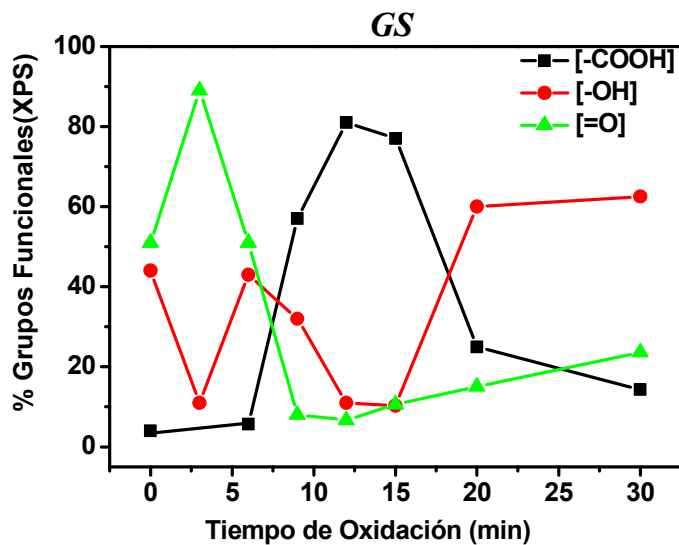


Figura 2.2.13. Gráfica de grupos funcionales correspondientes a COOH, OH y C=O respecto a su concentración con el tiempo de oxidación, en donde es posible observar que existe una mayor concentración de COOH para tiempos de 12min, para OH se tiene mayor porcentaje en muestras de 30minutos mientras que para los C=O corresponden a tiempos de 3min; mientras que para los COx se observó un comportamiento con 2 ciclos aquí se presenta un ciclo.

Finalmente, en cuanto a los resultados de XPS para NTP se presentan en la Figura 2.2.14, y en la Tabla 2.2.5.

NTP

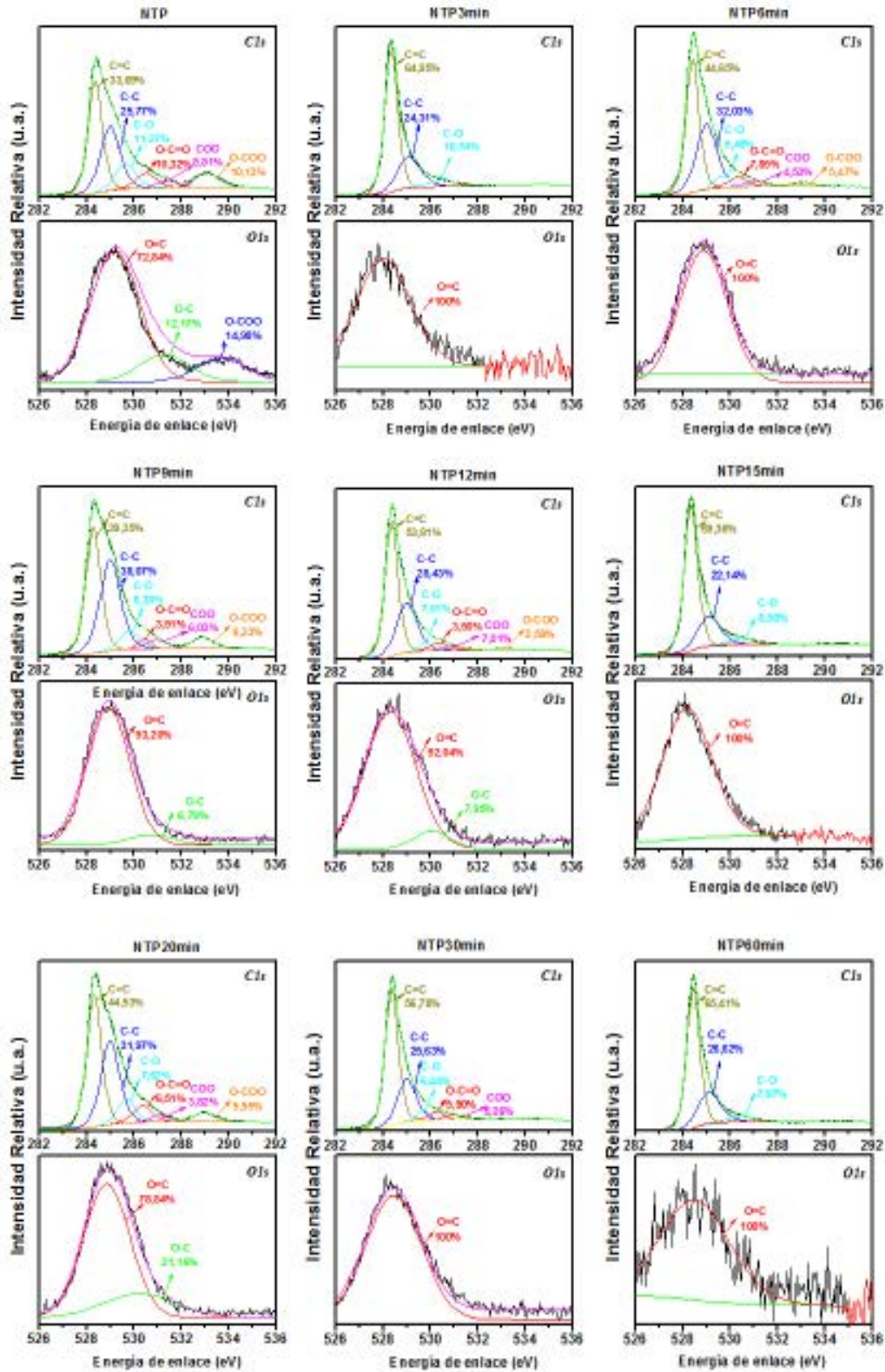


Figure 2.2.14. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para a) NTP; b) NTP3min; c)NTP6min; d)NTP9min; e)NTP12min; f) NTP15min; g) NTP20min; h)NTP30min; i) NTP60min.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Muestra	O			C					
	O-COO	O-C	O=C	C=C	C-C	C=O	O-C=O	COO	O-COO
	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.	%at.
NTP	15.0	12.2	72.8	33.7	25.8	11.3	10.3	8.8	10.1
NTP3min	-	-	100.0	65.0	25.3	10.7	-	-	-
NTP6min	-	-	100.0	44.7	32.0	5.5	7.9	4.5	5.5
NTP9min	-	6.8	93.2	39.4	38.1	6.4	3.9	6.0	6.2
NTP12min	-	8.0	92.0	53.8	28.4	7.0	3.5	7.0	2.6
NTP15min	-	-	100.0	69.4	22.1	8.5	-	-	-
NTP20min	-	21.2	78.8	44.5	32.0	7.6	6.5	3.8	5.6
NTP30min	-	-	100.0	56.8	25.6	6.4	5.9	5.3	-
NTP60min	-	-	100.0	65.4	26.6	8.0	-	-	-

Tabla 2.2.5. Porcentajes de los gráficos correspondientes con las Figuras 4.21, al igual que en las gráficas descritas anteriormente las tres primeras columnas corresponden a la primer gráfica de O de cada muestra, mientras que las otros seis columnas corresponden a los resultados de C de cada tipo de nanotubo de carbono, donde es posible observar principalmente la aparición de los grupos O-C y O=C para las muestras NTP en contrapartida con los resultados observados por los COx y GS.

En la Figura 2.2.15 se muestra la representación gráfica del porcentaje de los grupos carboxílico, hidroxilo y representativa de cada uno de los principales grupos funcionales y su cuantificación a lo largo del tiempo. Donde se aprecia un comportamiento de dos ciclos debido a la oxidación de los nanotubos de carbono, no obstante no se ve un claro seguimiento con sus resultados Raman, al igual que en los nanotubos GS.

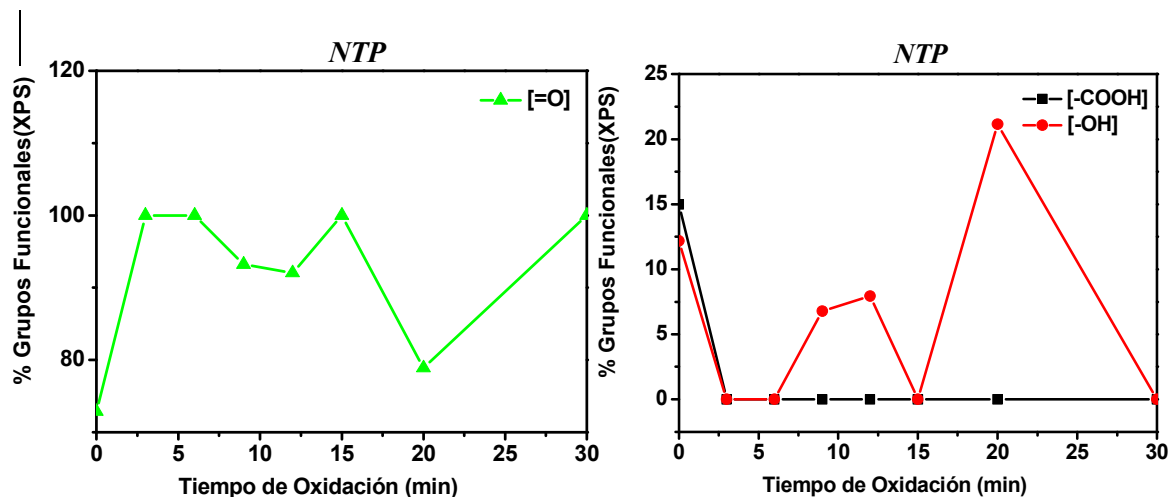


Figura 2.2.15. Gráfica de grupos funcionales correspondientes a COOH, OH y C=O respecto a su concentración en relación al tiempo de oxidación en donde hay una mayor concentración de COOH para los NTP sin tratar mientras después aparecen invariables, en cambio para los grupos OH se tiene mayor porcentaje en muestras de 20 minutos mientras que para los C=O corresponden a tiempos de 30 min; mientras que para este tipo de nanotubos existe un ciclo de variabilidad de los grupos funcionales.

A fin de verificar los resultados de XPS se realizaron titulaciones con NaOH 0.1N como se explicó previamente.

Las gráficas resultantes de esta comparación puede observarse en las Figuras 2.2.16 para COx, GS y NTP, respectivamente en las que se puede observar el comportamiento cíclico encontrado por lo que la concordancia con XPS se considera satisfactoria.

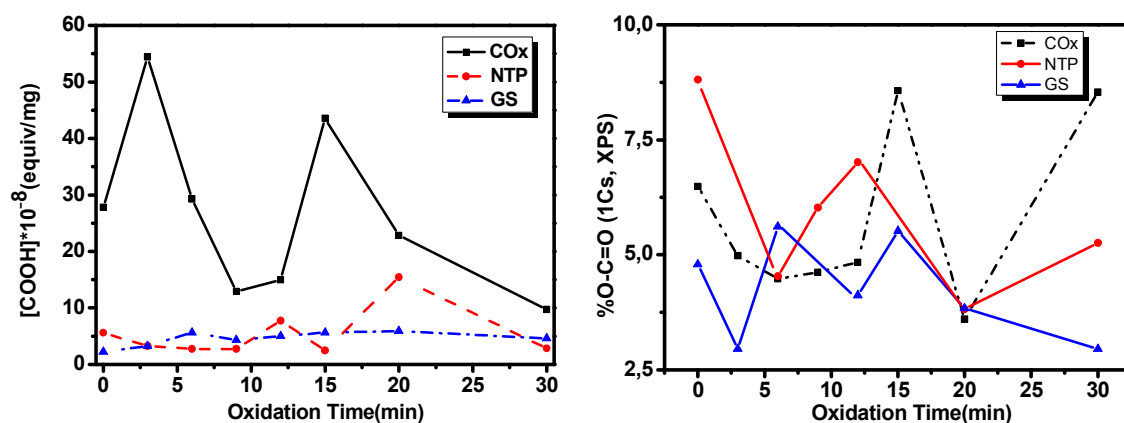


Figura 2.2.16. Comparación porcentual de grupos carboxílico obtenidos por titulación (línea roja) y XPS (línea negra) para COx, GS y NTP.

A fin de observar la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono en sus etapas cruciales se evaluaron estos por análisis termogravimétrico en una atmósfera de aire. Los termogramas se presentan en la Figura 2.2.17 y su análisis en la Tabla 2.2.6. En

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

general la pérdida de peso de los nanotubos oxidados incluyó un aumento de la temperatura de degradación a comparación de los nanotubos de carbono sin tratamiento oxidativo. Este resultado indica que los tratamientos oxidativos purificaron los nanotubos de carbono y eliminaron el carbono amorfo sustancialmente, además de que si se sigue con nuestra hipótesis de la exfoliación de capas puede que queden en esas etapas estructurales más cristalinas de los nanotubos de carbono.

La estabilidad térmica se atribuye directamente a la unión aromática dentro de la estructura de los nanotubos de carbono, pero puede ser influenciado por el número de paredes, presencia y composición de catalizador; así como los defectos dentro de los tubos, y la presencia de otros materiales dentro de la muestra (es decir, carbono amorfo, partículas de grafito). La derivada de la curva de pérdida de peso a menudo puede dar información acerca de la calidad del material a través de los picos de oxidación en donde se ve claramente una mejora significativa de la estabilidad de los nanotubos de carbono tanto COx, GS y NTP.

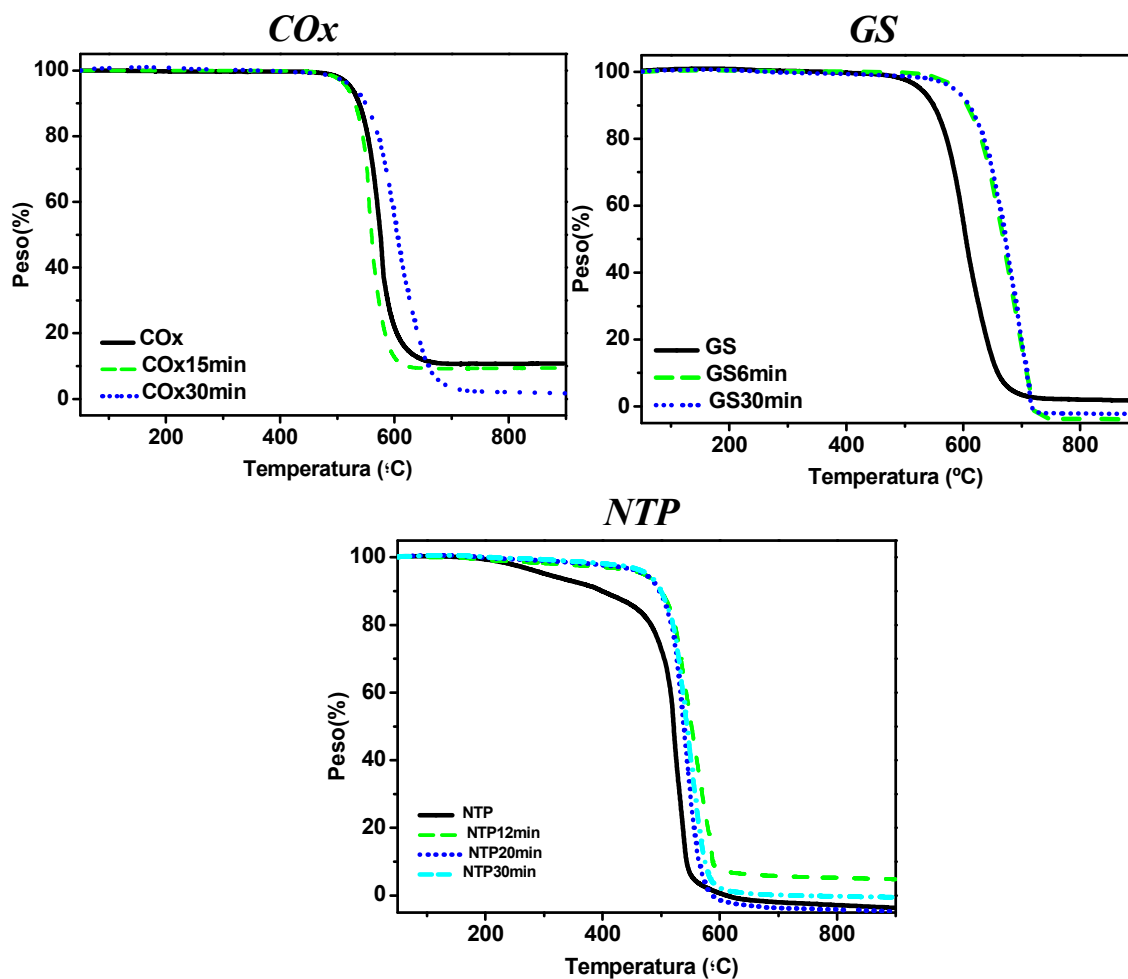


Figura 2.2.17. Análisis termogavimétrico de COx descomprimidos en sus principales etapas del proceso, COx, a 15min y a 30 min, presentando el mayor grado de estabilidad a los nanotubos correspondientes a

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

30min; para nanotubos GS, a 15min y a 30 min, presentando el mayor grado de estabilidad a los nanotubos correspondientes a 30min; y, para NTP, a 12min, 20 min y a 30 min, presentando el mayor grado de estabilidad a los nanotubos correspondientes a 12min, como se observó en los resultados Raman.

Muestra	Temp. máxima pérdida de peso (°C)	Muestra	Temp. máxima pérdida de peso (°C)	Muestra	Temp. máxima pérdida de peso (°C)
COx	578.50	GS	613.96	NTP	521.58
COx15min	554.16	GS6min	691.91	NTP12min	533.74
COx30min	602.12	GS30min	704.34	NTP20min	531.35
				NTP30min	535.06

Tabla 2.2.6. Máximas temperaturas de pérdida de peso para las diferentes etapas de los nanotubos de carbono.

La Figura 2.2.18 muestra nuestra hipótesis, en donde los nanotubos debido al débil tratamiento oxidante poco a poco hacen que se vayan desprendiendo las capas gráficas de los nanotubos, haciendo que en determinado tiempo los nanotubos vuelvan a ser más cristalinos y estables. Posiblemente cuando la proporción de oxidación en la superficie de nanotubos de carbono alcanza un máximo, la concentración de defectos son tan altos, que son capaces de eliminar la última capa en el nanotubo de carbono, como un "efecto de la cebolla", y una nueva capa intacta permanece en el superficie del nanotubo de carbono, por lo que se aumenta la cristalinidad.

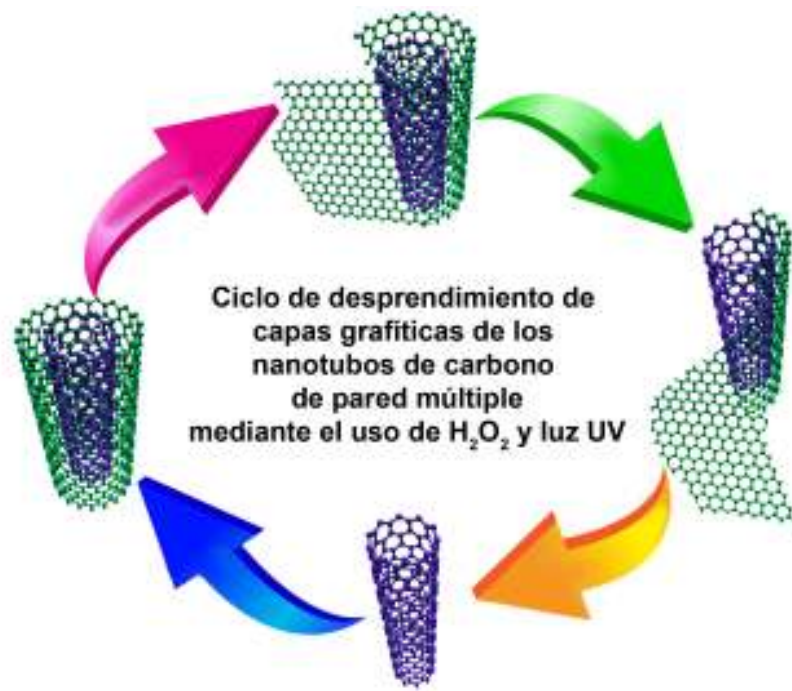


Figura 2.2.18. Esquema representativo de como los nanotubos de pared múltiple interactúan a través del tiempo y el tratamiento con H_2O_2 , en donde poco a poco se van desprendiendo sus capas gráficas debido a este tipo de oxidación.

2.2.2 Tratamiento Ácido para CO_x, CN_x y MWCNT

Debido a la difícil tarea de sintetizar nanotubos de carbono con cierta característica específica, la modificación de su superficie y su ingeniería interfacial ha sido propuesta para este propósito [13].

En los últimos años, la modificación de la superficie y la química de los nanotubos de carbono ha estado recibiendo una gran atención, debido a la aplicación en crear grupos funcionales en la superficie de CNT [1] para de esta manera lograr el anclaje de polímeros, biomoléculas, entre otros. Pero, debido a la distribución de anillos hexagonales sin enlaces libres de las paredes de los nanotubos de carbono, los hacen materiales no reactivos. Con la excepción de los nanotubos de carbono dopados que presentan más defectos; por otra parte, las puntas de los nanotubos presentan más reactividad que la estructura de nanotubos cilíndrica [14].

Existen muchos trabajos, sobre el uso de diferentes técnicas y tratamientos, para la funcionalización de los nanotubos de carbono, pero en general todos tratan sobre los nanotubos de carbono sin ningún tipo de dopaje.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Entre los estudios sobre la funcionalización de los nanotubos de carbono se pueden mencionar la oxidación de los nanotubos de carbono con alta temperatura en aire, oxígeno u otros gases [14]; donde se encontró la apertura de las tapas semiesféricas finales y mostraron un buen método para la limpieza de impurezas como carbono amorfo en nanotubos de carbono.

Otros métodos empleados para la modificación química donde a través de la utilización de la solución de ácido, por ejemplo, Kim repostó el uso de una mezcla de ácido nítrico, oxydol y el amoníaco para eliminar las impurezas de MWCNT, pero presentó una pérdida en su estructura cristalina [15].

Por otra parte, el efecto del tratamiento químico utilizando una solución de ácido nítrico para los diferentes tiempos en MWCNT estudiado por Yang, en donde se encontró que los MWCNTs después de un tiempo de tratamiento químico de 2h alcanzan su máximo y después de este tiempo la cristalinidad se vuelve a disminuir [16].

Por otra parte, Moraes estudió el efecto de diferentes tratamientos químicos en MWCNT llenos de óxido de hierro en su interior, entre este tratamiento podemos encontrar HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, donde todos estos tratamientos resultaron en la eliminación de impurezas de carbono y especies de hierro con excepción del H_2O_2 en este último punto, aquí el tratamiento con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico resulta en una muestra más homogénea [17]. Otro estudio comparativo se realizó en una solución entre $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ desarrollado por Datsyuk, en este trabajo, el tratamiento con ácido muestra un aumento en los defectos de los nanotubos debido al acortamiento de longitud y una importante concentración de contenido de oxígeno [8].

La oxidación permite la generación de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C} = \text{O}$ en los sitios de mayor reactividad o en los defectos encontrados en las tapas de estos [13].

Otros emplean técnicas para la funcionalización como técnicas mecanoquímicas, sonicación continua para acortar los nanotubos [18], irradiación de microondas [19], exposición al flash [20], foto-oxidación con UV [11], y plasma de hidrógeno [21].

Sin embargo, la investigación sobre nanotubos de carbono dopados es pobre, sólo cierto trabajo investiga el tratamiento químico en este tipo de nanotubo y su funcionalización posterior [22, 23].

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

En esta parte de la tesis, se centra en sí en el estudio de diferentes especies de nanotubos con y sin dopaje; siendo estos MWCNTs como los de referencia sin dopar, COx y CNx nanotubos de carbono dopados con grupos carboxílicos y con nitrógeno, respectivamente, serán las muestras dopadas.

2.2.2.1 Método Experimental

Materiales

Para la oxidación de los nanotubos de carbono con tratamiento ácido, se emplearon: ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH), todos estos productos fueron adquiridos en Sigma Aldrich.

Método de Síntesis

Para nanotubos de carbono tratados con ácido, se hizo referencia al artículo publicado por Liu [4].

MWCNT, COx y CNx se mezclaron con una solución de H_2SO_4 : HNO_3 (3:1) por 6 horas de sonicación para la funcionalización correcta de estos tubos. Después, éstos se filtraron, se lavaron con agua desionizada y finalmente se secaron a 90°C durante 24 hrs.

2.2.2.2 Caracterización

Para la caracterización de estos nanotubos se hizo uso de diferentes técnicas de caracterización como XRD, Raman, AFM, SEM, EDX y TGA.

Para este fin los siguientes equipos fueron utilizados:

Microscopio electrónico de barrido SEM FEI XL30 SFEG (operado a 10-15 kV) en el cual también se tenía la opción de realizar análisis EDX;

Para los espectros Raman un micro-Raman de Renishaw con una longitud de onda de 514nm;

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, JEOL equipado con un JSPM 5200) las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en el modo contacto intermitente usando puntas de Si; y,

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

Análisis termogravimétrico (TGA, Perkin Elmer 6000STA) fue realizado con una rampa de calentamiento desde los 50 a 900 ° C (10 ° C / min) bajo un flujo de aire de 20 ml / min.

La caracterización por Rayos X se muestra en la Figura 2.2.19, donde se puede observar la presencia del pico correspondiente al grafito con plano (002), seguido por picos que representan los grupos propios a los carburos de hierro debido presencia del catalizador de ferroceno; no obstante en comparación con los nanotubos sin tratamiento ácido aquí se difusan más los picos correspondientes al plano (002) del Fe_3C , posiblemente debido al proceso de oxidación en nanopartículas remanentes de la síntesis de los nanotubos.

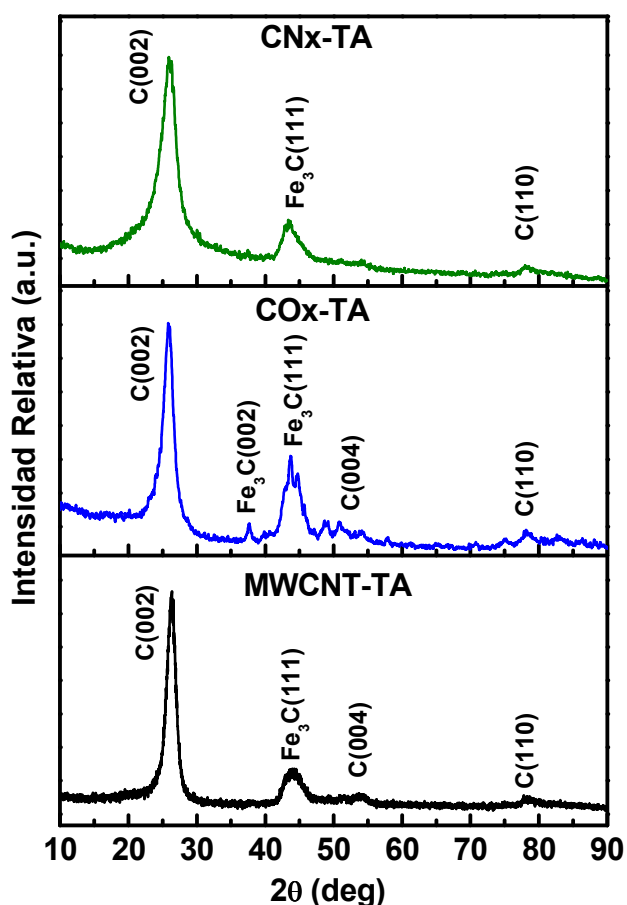


Figura 2.2.19. a) Difractograma de Rayos X correspondiente a MWCNT, donde se observa que han desaparecido picos correspondientes a Fe_3C (002), $\text{Fe}_3\text{C}_2(511)$. COx, en este caso se observa una disminución de intensidad del pico correspondiente a Fe_3C (002); y, en el caso del CNx, se observa la total desaparición del pico correspondiente al plano Fe_3C (002).

A fin de evaluar el porcentaje de elementos presentes en la muestra de los nanotubos de carbono, se realizó la espectroscopia de rayos X (Figura 2.2.20) en donde se observó la aparición de picos correspondientes al Na y S debido al enjuague posterior del tratamiento ácido

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

con el NaOH y al uso de ácido sulfúrico para su oxidación; así como se observa una disminución porcentual del C y un aumento sustancial del O debido a la posible incorporación de grupos carboxílicos principalmente sobre las muestras tratadas con ácido, también se observó una disminución del Fe que puede ser debido a los remanentes encontrados como impurezas en la síntesis de los diferentes tipos de nanotubos (Tabla 2.2.7).

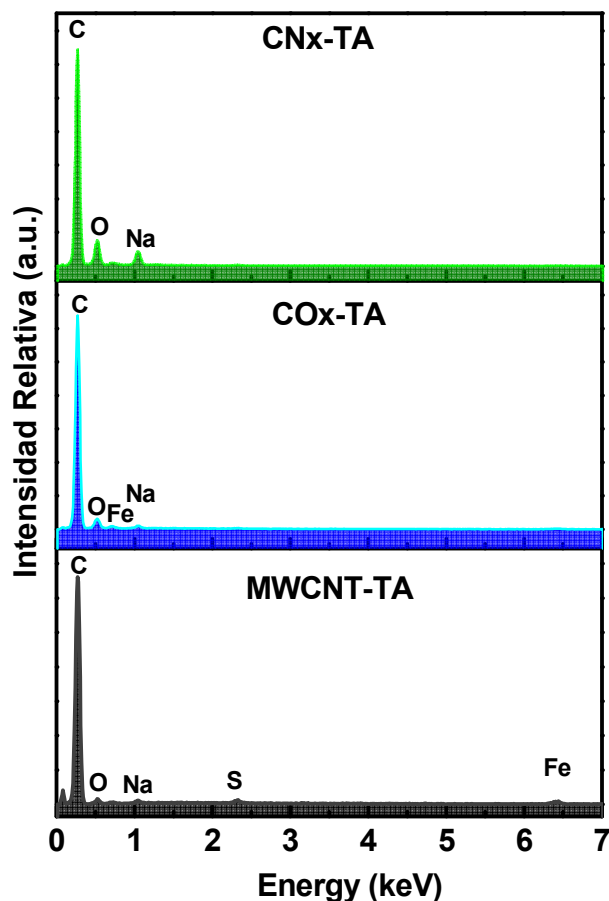


Figura 2.2.20. EDX de MWCNT, COx y CNx todos tratados en ácido.

Muestra	% C	%Fe	%O	%Na	%S
MWCNT	92.06	2.96	3.49	0.68	0.81
COx	87.31	4.35	7.24	0.88	0.22
CNx	83.01	1.89	11.05	3.66	0.40

Tabla 2.2.7. Porcentajes en peso resultantes del análisis por EDX para las distintas muestras de nanotubos de carbono.

Espectros Raman(Figura 2.2.21) obtenidos para los diferentes tipos de Nanotubos MWCNT, COx, CNx todos tratados con ácido, en donde se puede observar también su correspondiente relación I_D/I_G , el cual indica el grado de cristalinidad de los diferentes tipos de nanotubos, existiendo una disminución de su cristalinidad en comparación con

los nanotubos sin tratamiento ácido, debido a la incorporación de defectos estructurales en las paredes de los nanotubos de carbono incorporadas durante su oxidación.

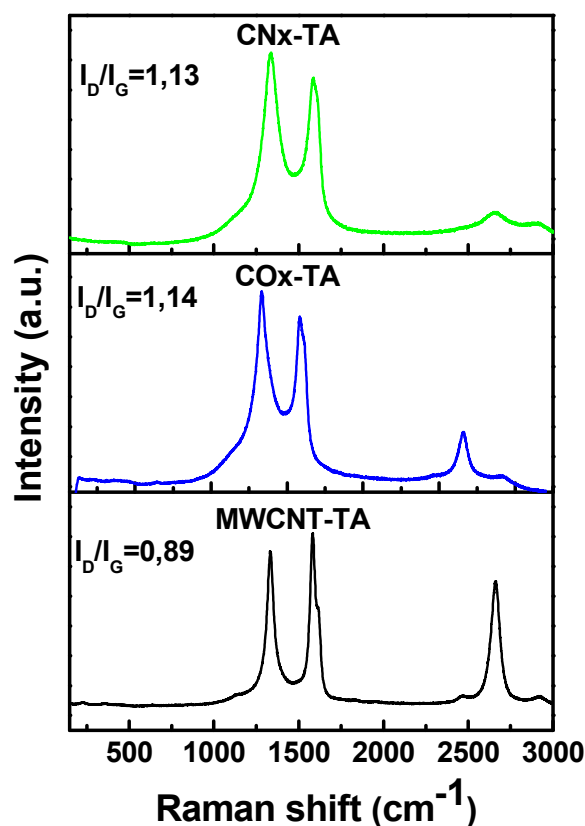


Figura 2.2.21. Espectros Raman para los diferentes tipos de Nanotubos MWCNT, COx, CNx todos tratados en ácido, con sus respectivas relaciones del pico I_D/I_G , para lo que los nanotubos dopados con grupos carboxílicos y los dopados con nitrógeno muestran un mayor número de defectos en comparación con los MWCNT, los cuales debido a su estructura sin dopar son más resistentes al ataque ácido por lo que en comparación con los otros tipos de nanotubos preservan un poco más su cristalinidad.

Con la finalidad de observar la estabilidad de los nanotubos de carbono con tratamiento ácido, estos se analizaron por termogravimetría (Figura 2.2.22) reveló grandes cambios en cuanto a la temperatura de degradación de estos (Tabla 2.2.8), no obstante al igual que en la sección 2.1.1, a pesar del tratamiento ácido, los más estables son los MWCNT, seguidos del COx y por último los CNx, los cuales son los más reactivos debido a su dopaje el cual conlleva defectos en su estructura y huecos en su red grafitica. A diferencia del tratamiento con H_2O_2 este es un tratamiento muy agresivo que puede ayudar a explicar los resultados aquí vistos en donde la temperatura de degradación de estos nanotubos disminuye por el aumento substancial de defectos.

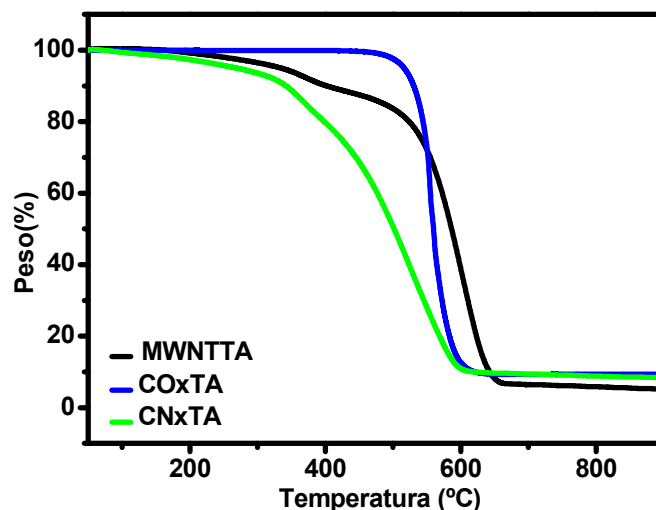


Figura 2.2.22. Análisis Termogravimétrico para las diferentes especies de nanotubos tratados en ácido, en donde MWNTTA, COxTA, CNxTA son relativos de MWCNT, COx y CNx todos tratados con ácido.

Muestra	Temperatura máxima pérdida de peso (°C)
MWNTTA	607.06
COxTA	564.05
CNxTA	554.76

Tabla 2.2.8. Tabla con las diferentes temperaturas de descomposición para los diferentes tipos de nanotubos, en donde los MWCNT presentan mayor estabilidad en contraparte con los nanotubos dopados.

Otro aspecto importante para la caracterización de nanotubos de carbono es su morfología, la cual fue estudiada por SEM. En la Figura 2.2.23 se muestran todas las imágenes correspondientes a los nanotubos tratados en ácido, donde ciertamente se pueden observar defectos en algunos nanotubos, no obstante también se puede apreciar la falta de carbono amorfo en la muestra, debido a que el carbono amorfo es menos estable y por lo tanto más fácil de degradar en el tratamiento ácido, como se explicó anteriormente en este capítulo.

En la Tabla 2.2.9 se muestra el resultado promedio de las mediciones tanto de longitud como diámetro para los distintos tipos de nanotubos tratados en ácido, se midieron un aproximado de 500 nanotubos.

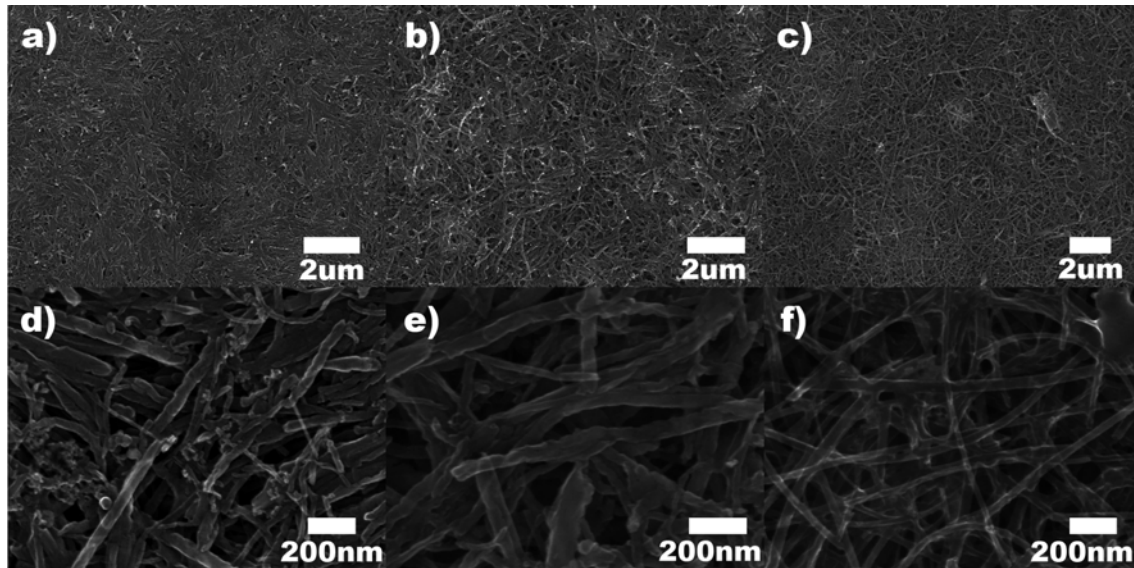


Figura 2.2.23. Imágenes SEM de a, d)MWCNT tratados con ácido en el cual se tiene una menor cantidad de partículas u residuos amorfos provenientes de la síntesis, al igual que una disminución de su longitud; b, e) COx tratados con ácido, en donde se percibe una mayor limpieza en la muestra, además de una menor longitud de los nanotubos, esto debido a la abrasión que sufren los nanotubos debido al tratamiento ácido; c, f) CNx tratados con ácido, aquí es posible observar que la muestra de CNx tratado con ácido muestra una zona más limpia incluso a comparación con las imágenes de las muestras anteriores; por lo tanto es factible que exista una mayor reactividad de los CNx con el tratamiento ácido.

Muestra	Largo SEM promedio	Diámetro SEM promedio
MWCNT-TA	113.39um	65.02nm
COx-TA	101.45um	57.60nm
CNx-TA	30.68um	34.33nm

Tabla 2.2.9. Se muestra el resultado promedio de medir las imágenes SEM para las diferentes especies de nanotubos de carbono aquí expuestas.

Como se mencionó anteriormente con la finalidad de estudiar la morfología de los nanotubos también se realizó AFM (Figura 2.2.24) para los diferentes tipos de nanotubos, en donde se observan tubos bien definidos, sin rastro de impurezas tales como carbono amorfo en la muestra.

Capítulo 2.2. Purificación y oxidación de nanotubos de carbono

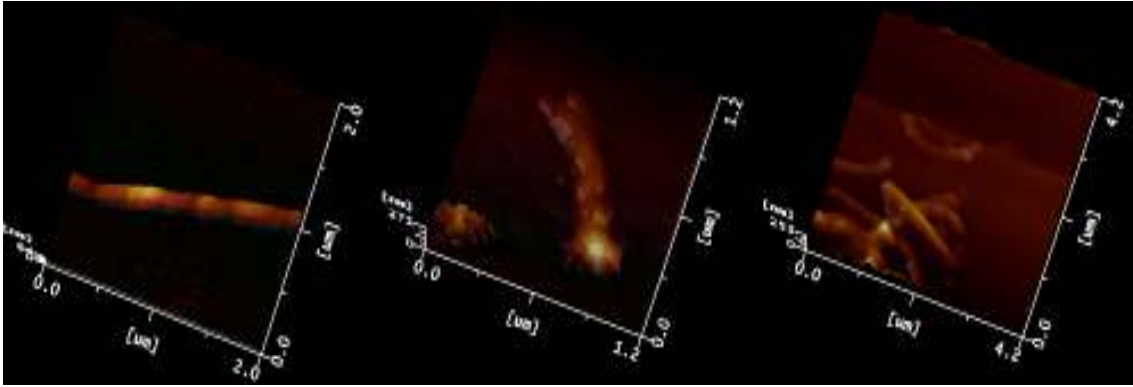


Figura 2.2.24. Imágenes AFM de Nanotubos de Carbono: a) MWCNT, b) COx y c) CNx, todos tratados con ácido.

2.2.3 Referencias

- [1] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. -K. Kim, «Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,» *Composites*, vol. 41, pp. 1345-1364, 2010.
- [2] S. Dhall, N. Jaggi, «Effect of Top Metal Contact on the electrical Properties of Suspended Spiral Multiwalled Carbon Nanotube,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1591, p. 1269, 2014.
- [3] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, «Solution properties of single-walled carbon nanotubes,» *Science*, vol. 282, pp. 95-98, 1998.
- [4] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. -S. Shon, T. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, «Fullerene Pipes,» *Science*, vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [5] Y. Wang, Y. Duan, L. Yang, C. Zhao, X. Shen, M. Zhang, Y. Zhuo, C. Chen, «Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gasses,» *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 643-651, 2009.
- [6] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, « Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 3712-3718, 2003.
- [7] Z. Wang, M. Shirley, S. T. Meikle, R. L. D. Whitby, S. V. Mikhlovsky, «The surface of acid oxidized multiwalled carbon nanotubes and the influenced of in-situ generated fulvic acid on their stability in aqueous dispersions,» *Carbon*, vol. 47, p. 73, 2009.
- [8] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, «Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 46, pp. 833-840, 2008.
- [9] Z. Qiang, J.H. Chang, C.P. Huang, «Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions,» *Wat. Res.*, vol. 36, pp. 85-94, 2002.
- [10] Y. Peng, H. Liu, «Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 6483-6488, 2006.
- [11] N.V. Qui, P. Scholz, T. Krech, T.F. Keller, K. Pollok, B. Ondruschka, «Multiwalled carbon nanotubes oxidized by UV/H₂O₂ as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene,» *Catalysis Communications*, vol. 12, pp. 464-469, 2011.
- [12] F. Aviles, J.V. Caauich-Rodriguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, «Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,» *Carbon*, vol. 47, nº 13,

pp. 2970-2975, 2009.

- [13] T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai, «Chemistry of Carbon,» *Aust. J. Chem.*, vol. 56, pp. 635-651, 2003.
- [14] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, «Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling,» *Nature*, vol. 362, nº 6420, pp. 522-525, 1993.
- [15] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, H. G. Yoon, «Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 43, pp. 23-30, 2005.
- [16] K. Yang, H. Yan, X. Pan, N. Chen, M. Gu, «The effect of chemical treatment on the crystallinity of multi-walled carbon nanotubes,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 222-229, 2008.
- [17] R. A. Moraes, C. F. Matos, E. G. Castro, W. H. Schreiner, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, «The Effect of Different Chemical Treatments on the Structure and Stability of Aqueous Dispersion of Iron- and Iron Oxide-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes,» *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, nº 11, pp. 2191-2201, 2011.
- [18] T. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka, «Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes,» *Physica B*, Vols. 1 de 2280-283, p. 323, 2002.
- [19] M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. Cochet, J. M. Andrés, J. Schreiber, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, «Microwave single walled carbon nanotubes purification,» *Chem. Commun.*, nº 99, pp. 1000-1001, 2002.
- [20] P. M. Ajayan, M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Grobert, B. Q. Wei, H. Lezec, G. Ramanath, T. W. Ebbesen, «Nanotubes in a flash--ignition and reconstruction,» *Science*, vol. 296, p. 705, 2002.
- [21] Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, A. Mau, «Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 618-622, 2001.
- [22] N. V. Perez Aguilar, E. Muñoz-Sandoval, P. E. Diaz-Flores, J. R. Rangel-Mendez, «Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes in aqueous solution: equilibrium and kinetics,» *J. Nanopart. Res.*, vol. 12, pp. 467-480, 2010.
- [23] A. V. Okotrub, N. Maksimova, T. A. Duda, A. G. Kudashov, Yu. V. Shubin, D. S. Su, E. M. Pazhetnov, A. I. Boronin, L. G. Bulusheva, «Fluorination of CN_x Nanotubes,» *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 12, pp. 99-104, 2004.

2.3.1 Anclaje de Nanopartículas de Plata a CNx por medio de la funcionalización con biotina

Los nanotubos de carbono (CNT) han atraído la atención de numerosos científicos debido a sus posibles aplicaciones en diferentes áreas tales como refuerzo mecánico de materiales compuestos poliméricos [1], sensores de gas [2], biosensores [3, 4], y liberación de fármacos [5].

Sin embargo, los nanotubos de carbono (por ejemplo, MWCNT) presentan una superficie casi inerte, lo que complica su interacción con diferentes especies atómicas. Por lo tanto, la funcionalización de su superficie de nanotubos de carbono es necesaria con el fin de mejorar su interacción con su entorno.

Hay un montón de rutas para aumentar la reactividad de los nanotubos, mientras que el más utilizado es el tratamiento con ácido, en el que la superficie de nanotubos de carbono está parcialmente dañada, dando lugar a vacantes, enlaces colgantes, y diversos radicales y grupos funcionales en su superficie.

Otras metodologías implican el dopaje de nanotubos de carbono mediante la introducción de diversos heteroátomos tales como B, N, Si, P dentro de red gráfica del nanotubo [6, 7, 8, 9].

Particularmente, CNx ha demostrado ser un excelente material para diversas aplicaciones, en comparación con MWCNTs sin dopar [10, 11], la modificación de su superficie se ha utilizado con éxito para anclar diferentes cadenas poliméricas, nanopartículas metálicas, y biomoléculas en la superficie del nanotubo de carbono [12, 13].

En el caso de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas, dispositivos híbridos sensibles podrían ser fabricados, en el que las nanopartículas de metal actúan como sitios reactivos para la adsorción de especies químicas y/ o biológicas. La decoración de nanotubos con nanopartículas metálicas son de interés potencial para aplicaciones de catálisis, como celdas de combustible [14], almacenamiento de hidrógeno [15], celdas foto-electroquímicas [16], y dispositivos de detección [17].

En particular, los nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de plata (Ag-NP) tienen un interés específico en el estudio de espectroscopia Raman de la superficie (SERS) [18], agentes antimicrobianos [19], sensores de pH [20], electrodos [21], sensores de gas [22], para mejoras la conductividad eléctrica, de catalizador [23], electrocatálisis [24], y en los sistemas de desinfección de agua [25] en el que los

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

métodos para la síntesis puede ser la reacción de estado sólido [24], de deposición de vapor [26], reducción química de la superficie [21], o deposición electroquímica [27], entre otros; sin embargo, aún es deseable un método sencillo y eficaz.

En los últimos años, CNx han mostrado una biocompatibilidad mejorada en comparación con nanotubos sin dopar y otros tipos de nanotubos de carbono dopados [28, 29].

Además, la deposición de nanopartículas en las superficies CNT se ha informado ampliamente [30, 31, 32, 33], observándose que el dopaje de nitrógeno mejora sustancialmente la deposición de nanopartículas [13].

La funcionalización y posterior anclaje de las nanopartículas en los nanotubos de carbono puede ser mejorada a través del uso de grupos tiolados que proporcionan mayor fuerza impulsora para el autoensamblaje, homogeneidad y disminución del tamaño de las nanopartículas.

Ejemplos de la decoración utilizando estos grupos se pueden observar en partículas tales como Pd utilizando moléculas de bencil mercaptano [34], de Au con alcaneditioles [35] y Pt con la tiolación de nanotubos de carbono [36].

Aunque, existen algunos informes sobre la funcionalización de nanotubos con biotina [37, 38], donde la biotina contiene un grupo de tionilo, no existen informes sobre el uso de esta biomolécula para el anclaje de forma eficiente de NPs de Ag a CNx.

En este apartado se presenta un método eficiente para obtener pequeñas NPs-Ag (3 nm) con una distribución de tamaño estrecha en CNx utilizando moléculas de biotina como enlazadores moleculares.

Siendo la biotina (cis-hexahidro-2-oxo-1-H-thieno-[3,4]-imidazoline-4-ácido valérico) mostrada en la Figura 2.3.1, también conocida como vitamina H, B7 y a veces B8, es una vitamina soluble en agua (0.02% p / v) y etanol (0.08% p / v), capaz de diluir alcalinos y susceptible a la oxidación, cuyo peso es de 244.31 Da; la cual no se ve afectada debido a su introducción con macromoléculas biológicamente activas, además esta biomolécula [39] participa en el metabolismo de aminoácidos y carbohidratos de los organismos y también es un factor importante en los procesos bioquímicos y celulares.

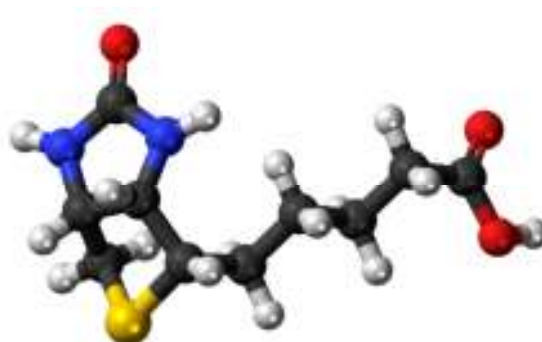


Figura 2.3.1. Estructura molecular de la biotina.

2.3.1.1 Método Experimental y Simulación

Materiales

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se sintetizaron mediante CVD según se ha descrito anteriormente, los cuales fueron MWCNT, COx y CNx. No obstante, como se verá más adelante los únicos cuyos resultados fueron los mejores para su decoración con NPs de Ag fueron los CNx, por esta razón esta sección se enfocó a dichos nanotubos de carbono, debido a su alta reactividad por su dopaje con nitrógeno.

En cuanto a la funcionalización de nanotubos de carbono, se usó el método de ácido nítrico, ácido sulfúrico (ver sección 2.2.2).

Finalmente para lo referente a la funcionalización de los diferentes nanotubos con biotina, se requirió de biotina, DMSO y Agua, para su interacción con los nanotubos, todos los anteriores materiales fueron suministrados por Sigma-Aldrich a excepción del Agua que fue previamente purificada en el laboratorio.

Para el caso de Decoración con Nanopartículas de Plata, se utilizaron las siguientes soluciones Nitrato de Plata de Sigma Aldrich y Agua Desionizada.

Biotinilización de CNx

En esta parte, se optó por unir las diferentes muestras de nanotubos mediante el método de adsorción, el cual consiste en que la especie biológica, en este caso la biotina se une a un material adsorbente insoluble en la muestra. Para que se produzcan las interacciones necesarias para la unión entre biomolécula y material adsorbente es necesario dejarlo el tiempo suficiente para que ocurra dicha reacción. Los CNx previamente sintetizados y tratados con ácido posteriormente (ver secciones 2.1.1 y

2.2.2) fueron biotinilizados (tanto sintetizados tal cual, como los de tratamiento ácido).

La solución stock preparada aquí consistió en 5 mg de Biotina, 4 mL DMSO, 36 mL de Etanol, una vez concluida dicha solución, se procedió a preparar cada muestra. Se añadieron CNx y biotina en polvo en una relación 3:1 en peso conteniendo 4ml de dimetilsulfóxido (DMSO) y 36ml de etanol, sonicándose dicha suspensión por 30 minutos. Después, dicha suspensión se mantiene durante 48 horas a temperatura ambiente. Finalmente, las muestras biotilizadas fueron filtradas y lavadas con agua destilada para eliminar la biotina no unida.

Decoración de CNx con Nanopartículas de Ag

Una vez que se obtienen los CNx biotinilizados, con la finalidad de comprobar si efectivamente había una interacción nanotubos-biotina se realizó un experimento posterior en donde se hizo uso de un sistema de plata, debido a la reactividad entre plata y el azufre contenido en la biotina a través de la deposición de nanopartículas de plata, usando como agente reductor a la biotina. Tanto CNx sintetizados tal cual y los tratados en ácido, la deposición de NPs-Ag se llevó a cabo mediante la adición de 5 mg de CNx y 83,3ul de solución de nitrato de plata (0.1 M de AgNO_3) en agua desionizada. Las suspensiones se agitaron magnéticamente durante 30 min a 50 ° C, y después se filtraron y lavaron con agua desionizada.

Detalles Computacionales para la simulación

Cálculos de primeros principios se realizaron con la teoría funcional de la densidad (DFT) [40, 41] tal como se aplica en el código SIESTA [42] usando el gradiente de aproximación generalizada (GGA-PBE). Pseudopotenciales Norm-conservación se utilizan para representar los electrones internos [43] y las funciones de onda se ampliaron en términos de una base simple zeta pseudo-atómica numérica. Tal como se describe por Junquera [44] un espacio real equivalente a un corte de energía de 200 Ry se utilizó para las integrales potenciales electrostáticas. Con el fin de simular el dopaje del nanotubo, un sitio de dopaje de sustitución única de nitrógeno, se crea en una supercelda 8x1x1 de un nanotubo de carbono con configuración (5, 5) que comprendía una región de vacío de al menos 20 Å entre los nanotubos de las superceldas vecinas.

Teniendo en cuenta el tamaño del sistema, los cálculos de punto gamma, para probar la zona de Brillouin, se encontraron precisa y numéricamente convergidas. Con el fin de

simular la adsorción, las moléculas de interés se colocaron inicialmente $\sim 2,5$ Å desde el sitio de dopado, y la estructura entonces se relajó geométricamente por el conjugado de la optimización de su geometría de gradiente hasta que las fuerzas residuales son $<0,04$ eV / a. La estabilidad térmica del proceso de adsorción se verificó mediante dinámica molecular (MD) usando un paso de tiempo de 1 fs para la integración de las ecuaciones de movimiento, durante un mínimo de 1000 pasos. La temperatura de 50 y 300 K se controló, usando una masa de $10,0 \text{ m.u.} \cdot \text{FS2}$ [45].

2.3.1.2 Caracterización

En esta parte como trabajo previo antes de enfocarse a los CNx se presentarán las imágenes SEM resultantes del anclaje de MWCNT (Figura 2.3.2 a y b) y COx (Figura 2.3.2 c y d), ambos tratados en ácido, los cuales por el tipo de tratamiento deberían ser más reactivos que sus contrapartes sin tratamiento, por lo que más fácilmente funcionalizables a la hora de biotinizarlos, lo cual implicaría una mejor adhesión de nanopartículas de Ag. Sin embargo, no se vieron buenos resultados a la hora de decorarlos con NPs-Ag, por lo que este trabajo se avocó únicamente a los CNx que mostraron resultados más prometedores para su interacción con biotina.

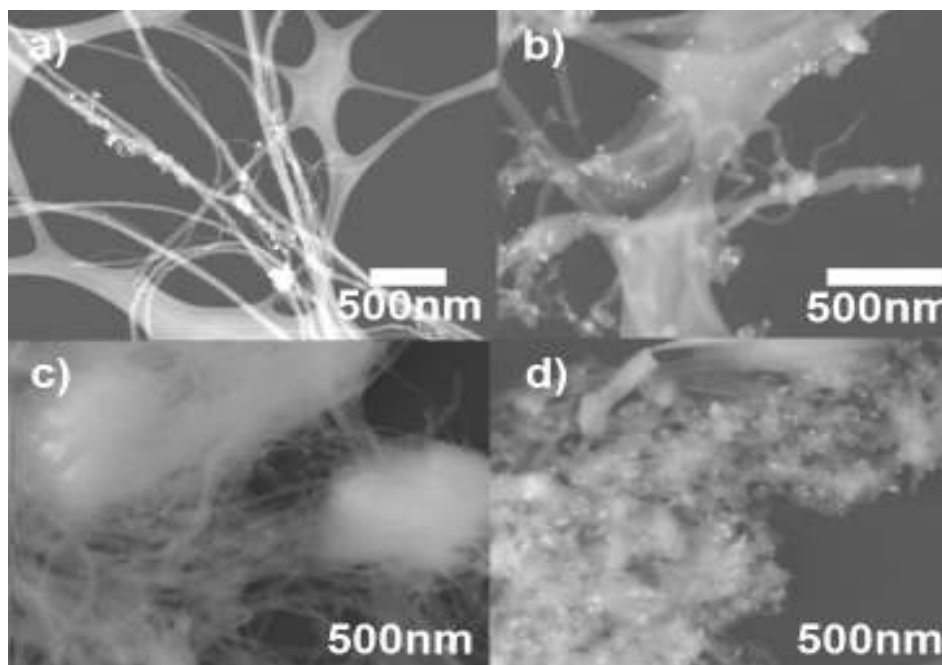


Figura 2.3.2 Imágenes SEM de nanotubos decorados con NPs de Ag. **a, b)**MWCNT tratados en ácido biotinizados;**c, d)**COx tratados en ácido biotinizados.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

A continuación se muestran imágenes SEM de CNx decorados con Ag, donde los CNx biotinilizados (Figura 2.3.3a) presentan una decoración de nanopartículas de Ag. Sin embargo dichas nanopartículas presentan una pobre distribución con una gran variedad de tamaños y no están distribuidos homogéneamente en la superficie de los nanotubos. Figura 2.3.3b muestra CNx (sin biotina con tratamiento ácido) mezclados solamente con DMSO, dando resultado a una mala formación de NPs-Ag.

Debido a la baja eficiencia de la decoración, se propuso una previa funcionalización de nanotubos de carbono mediante un tratamiento ácido con ácido sulfúrico y nítrico (previo al proceso de biotinización), con el fin de aumentar los sitios de anclaje en la superficie de los nanotubos. Como resultado de ello, diversos tipos de defectos se crean en la superficie de los nanotubos mejorando su actividad química y actuando como sitios de anclaje.

Posteriormente, el proceso biotinización y el procedimiento de anclaje se repiten pero en su lugar con CNx tratados en ácido, los resultados se muestran en la Figura 2.3.3c y d. En dichas imágenes se observa que los CNx tratados en ácido sin biotinizar muestran una menor cantidad de nanopartículas en comparación con los CNx tratados en ácido biotinilizados (Figura 2.3.3c). De lo cual se puede deducir que los CNx tratados en ácido y biotinilizados presentan mejores resultados en cuanto al anclaje de nanopartículas, seguido de los CNx biotinilizados sin tratamiento ácido.

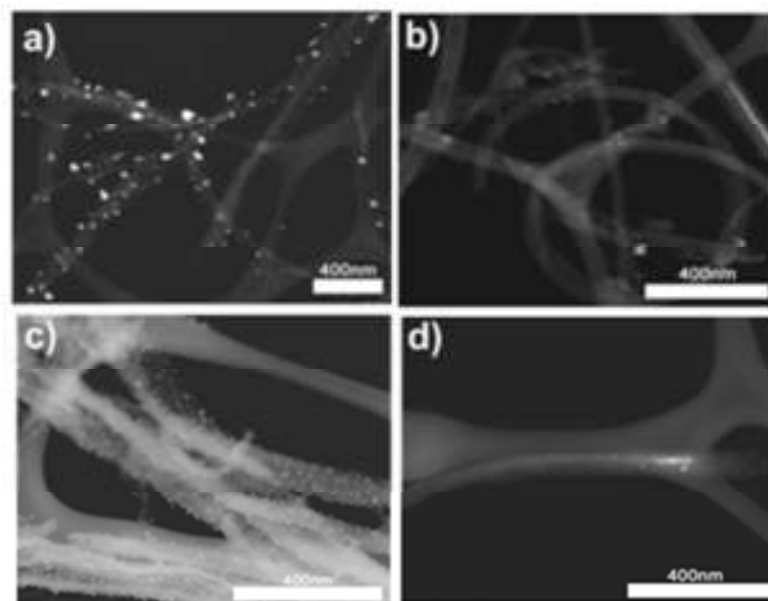


Figura 2.3.3. Imágenes SEM de CNx decorados con NPs de Ag. **a)** CNx biotinilizados **b)** CNx **c)** CNx tratados en ácido biotinilizados, **d)** CNx tratados en ácido. Tenga en cuenta el diámetro menor y una mejor distribución de Ag-PN en **c)**.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Con el fin de confirmar la presencia de Ag en nuestros materiales, también se hizo uso de la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX), los cuales se pueden observar en la Figura 2.3.4.

En donde se observa que los CNx tanto, tal como fueron sintetizados como los tratados en ácido, ambos biotinilizados (Figura 2.3.4 b y 2.3.4 d) presentan cantidades considerables de Ag, que corresponde a un 11,6% en peso y 31,0% en peso de Ag (a partir de análisis EDX), respectivamente. Por otro lado, la presencia de Ag es mínima para los materiales compuestos no biotinilizados.

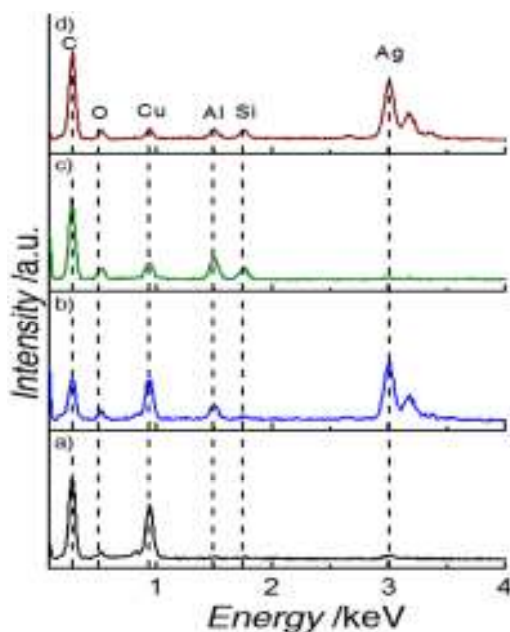


Figura 2.3.4. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) de NPs de Ag depositadas en diferentes muestras: a) CNx, b) CNx biotinilizados, c) CNx tratados en ácido tratados, y d) CNx tratados en ácido biotinilizados. Las imágenes SEM correspondientes se muestran en la Figura 2.3.3. Tenga en cuenta que ambas muestras biotinilizadas (a y c) presentan cantidades significativas de plata de 11,6 y 31,0% en peso, respectivamente.

Difracción de polvo de rayos X (XRD) son mostrados en la Figura 2.3.5, en donde se revela una estructura cristalina correspondiente a la fase cúbica centrada en las caras (FCC) para las NPs de Ag.

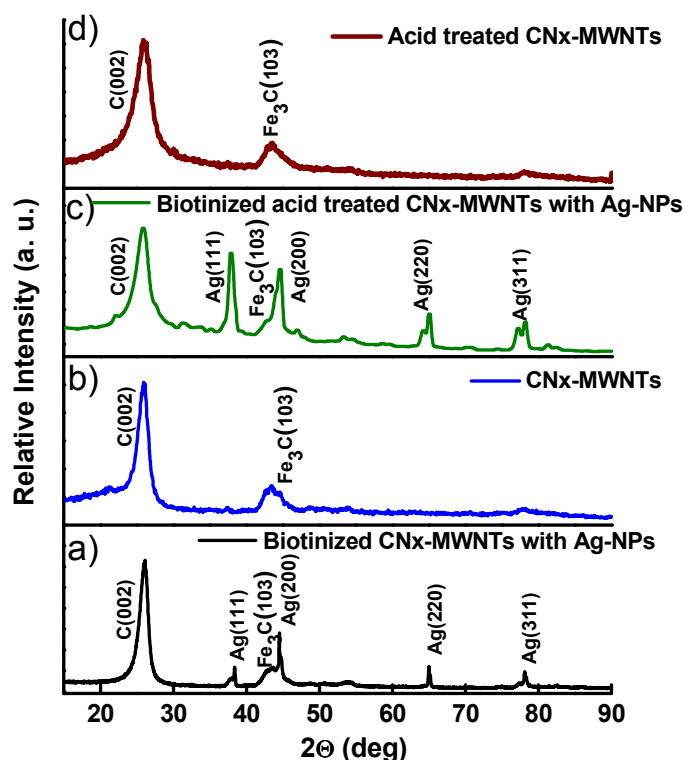


Figura 2.3.5. Los patrones de difracción de rayos X de a) CNx biotinilizados con NPs de Ag, b) CNx sintetizados tal cual, c) CNx tratados con ácido biotinilizados decorados con NPs de Ag, y d) CNx tratados en ácido.

Debido a la excepcional decoración de nanopartículas de nanotubos biotinilizados ahora se centrará nuestro estudio en CNx biotinilizados tanto sintetizados tal cual como tratados con ácido.

Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se muestran en la Figura 2.3.6.

Aquí es posible observar que en ambos sistemas, las NPs de Ag están ancladas en la superficie de los nanotubos, mostrando una forma esférica similar con diversos diámetros. En el caso de CNx biotinilizados, el tamaño medio de las nanopartículas es de alrededor de 12 nm (Figura 2.3.6a-b), mientras que para los CNx tratados en ácido biotinilizados (Figura 2.3.6c-d) presentan un diámetro mucho más pequeño igual a 3 nm, con una estructura cristalina bien definida, como se sugiere por el análisis de difracción de rayos X (Figura 2.3.5). También es notable la excelente distribución de las NPs de Ag correspondientes a la muestra de CNx tratados en ácido biotinilizados (Figura 2.3.6c y 2.3.6d) que indican que las NPs están anclados directamente a la superficie de los nanotubos.

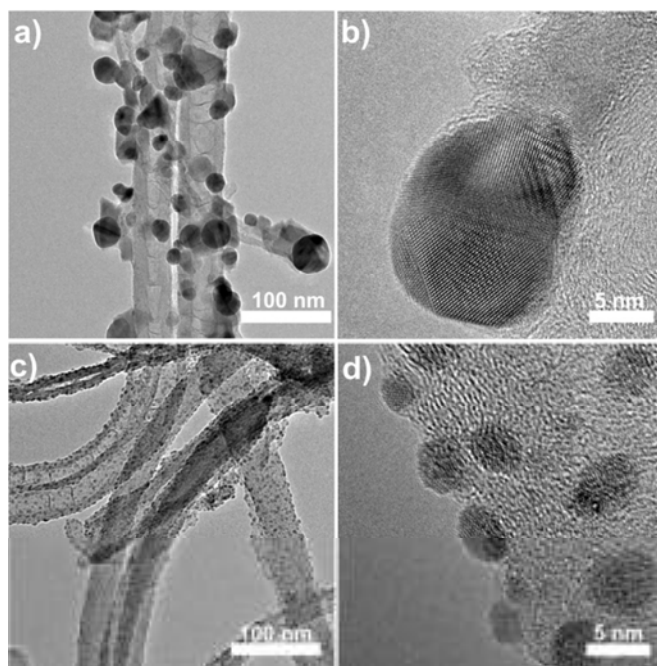


Figura 2.3.6. Imágenes TEM de NPs depositadas en: a,b) CNx biotinilizados, c, d) CNx tratados en ácido biotinilizados. La alta resolución en d) revela que las NPs de Ag están cristalográficamente ordenadas, observándose algunos planos cristalinos en b).

Distribuciones del tamaño de NPs de Ag para ambos compuestos biotinilizados son representados en la Figura 2.3.7, la distribución se obtiene mediante la medición de al menos 250 nanopartículas de diversas micrografías TEM. Obteniéndose un diámetro promedio de 3 nm (Figura 2.3.7a) para CNx tratados en ácido biotinilizados, mientras que para los CNx biotinilizados se alcanzó un tamaño de NP más grande, alrededor de 12 nm con una distribución de tamaño más amplio (Figura 2.3.7b).

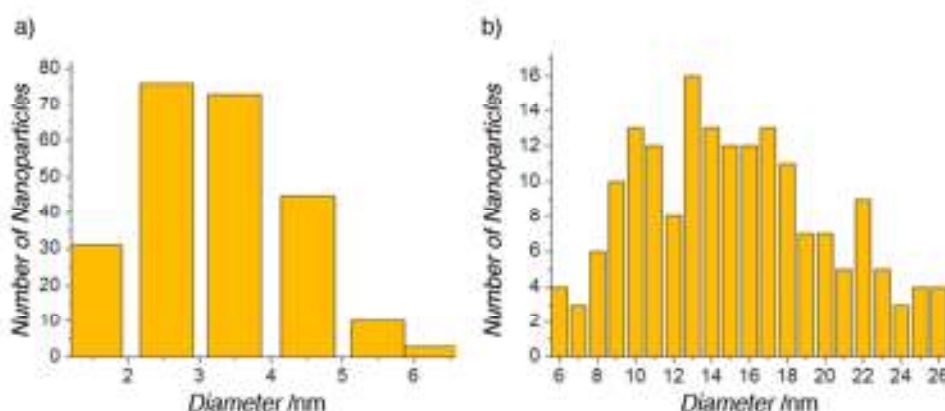


Figura 2.3.7. Distribución de tamaño de NPs de Ag depositadas en: a) la muestra correspondiente a CNx tratados en ácido con biotina, exponiendo un diámetro igual a $3 \pm 1,06$ nm; b) CNx biotinilizados, aquí las partículas exhiben una distribución de tamaño más amplia, con un diámetro medio igual a $12 \pm 4,76$ nm.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Se realizó espectroscopia Raman en las muestras (Figura 2.3.8). En general, se observa que las bandas D y G de los espectros Raman tienen desplazamientos después del proceso biotinilización (ver líneas verticales en las figuras 2.3.8a y la figura 2.3.8b), lo que indica ligeras modificaciones estructurales en los nanotubos.

CNx biotinilizados muestran un cambio ascendente de las bandas D y G igual a 11 y 5 cm^{-1} , respectivamente. Del mismo modo, bandas D y G de los nanotubos de tratados con ácido biotinilizados tienen un desplazamiento correspondiente a 21 y 3 cm^{-1} , respectivamente. Este efecto podría estar relacionado con la transferencia de carga entre la biotina y los nanotubos de carbono a través de dopado de tipo p [46]. También se han analizado la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D / I_G) con el fin de evaluar la cristalinidad de los nanotubos.

Relación I_D/I_G de CNx biotinilizados disminuye después del proceso biotinilización de 0,737 a 0,613 para los nanotubos no biotinilizados y biotinilizados, respectivamente. Se obtuvieron resultados similares para CNx tratados con ácido, sin embargo en este caso se observó un aumento en la relación I_D/I_G , de 0,777 a 0,891 después de biotinilizarlos. Este aumento indica una disminución en el grado de cristalinidad inducida por la presencia de biotina en la superficie [47]. En general, estos defectos son químicamente activos, promoviendo así el anclaje de diferentes moléculas en la superficie de los tubos.

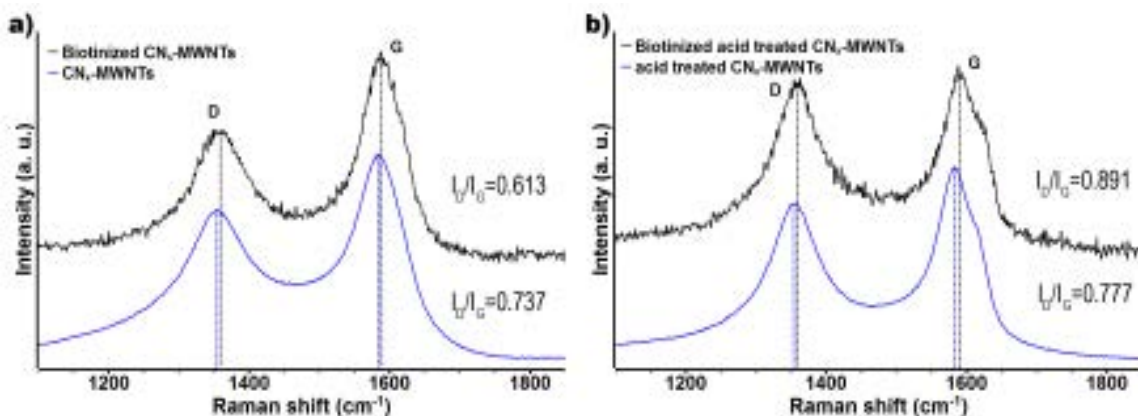


Figura 2.3.8. Espectros Raman para diferentes muestras consideradas en nuestro estudio. Las señales corresponden a: a) CNx y CNx biotinilizados, b) CNx tratado con ácido y CNx tratados con ácido biotinilizados. Observe que el espectro de los nanotubos biotinilizados exhiben un desplazamiento con respecto a los nanotubos no biotinilizados (ver líneas verticales). En cuanto a los CNx tratados con ácido, la relación de intensidad entre las banda I_D/I_G aumentan sugiriendo un incremento en el desorden de los nanotubos. Línea de negro se utiliza para materiales compuestos biotinilizados, y la línea azul para los materiales compuestos no biotinilizados.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Estudios de AFM indican que las NPs de Ag están ancladas de manera eficiente en la superficie de los diferentes nanotubos de carbono (Figura 2.3.9). Las imágenes de AFM muestran nanopartículas de Ag unido a un haz de nanotubos de carbono.

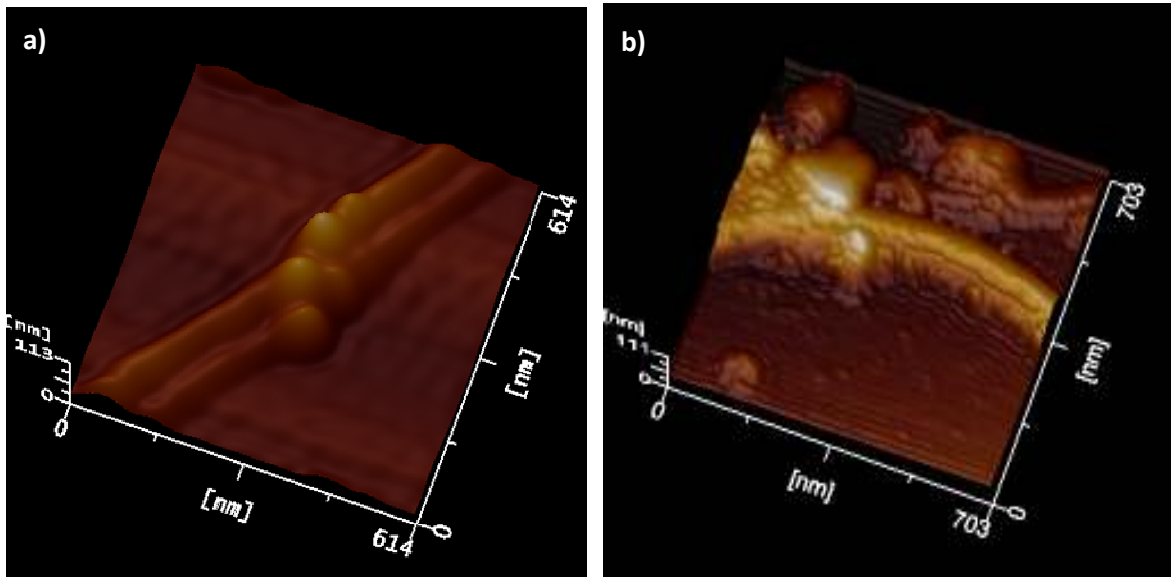


Figura 2.3.9. Imágenes AFM correspondientes a NPs de Ag ancladas en a) CNx tratados en ácido con biotina, y b) CNx tratados en ácido sin biotina. Como se observó, los nanotubos biotinilizados sin tratamiento ácido exhiben menor anclaje de NPs, estos resultados están de acuerdo con nuestras observaciones de TEM.

El análisis por TGA (Figura 2.3.10, 2.3.11 y Tabla 2.3.1) reveló un aumento de la estabilidad térmica para CNx biotinilizados, sin embargo una disminución para CNx tratados en ácido biotinilizados [48], con respecto a los CNx y CNx tratados con ácido, respectivamente; pero una mejor estabilidad térmica para todas las muestras con NPs de Ag, este efecto de estabilización podría ser debido al hecho de que las nanopartículas se depositan primero en los sitios defectuosos, inhibiendo de este modo sitios de oxidación dentro de tubos. En concordancia con los resultados de TGA el porcentaje de nanopartículas de Ag en la muestra de CNx biotinilizados es de alrededor de 7.59% en peso, mientras que para CNx biotinilizados tratados en ácido se duplica a un 14.75% en peso.

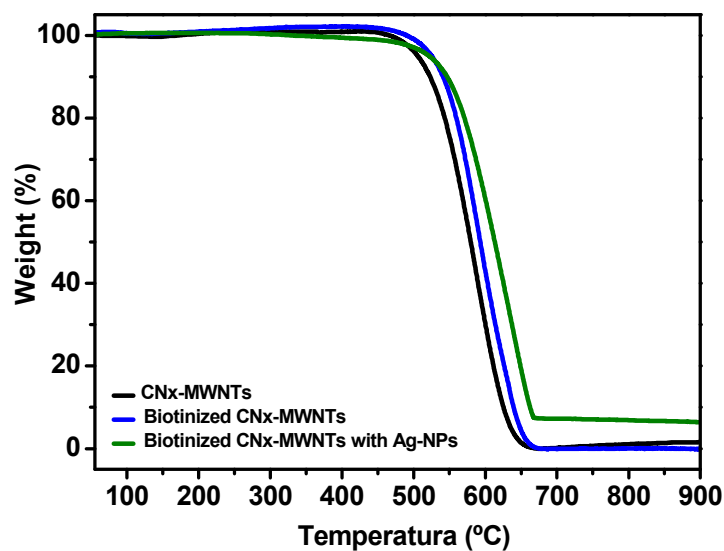


Figura 2.3.10. Análisis termogravimétrico (TGA) de CNx (línea de negro), CNx biotinilizados (línea azul), CNx biotinilizados con NPs de Ag (línea verde).

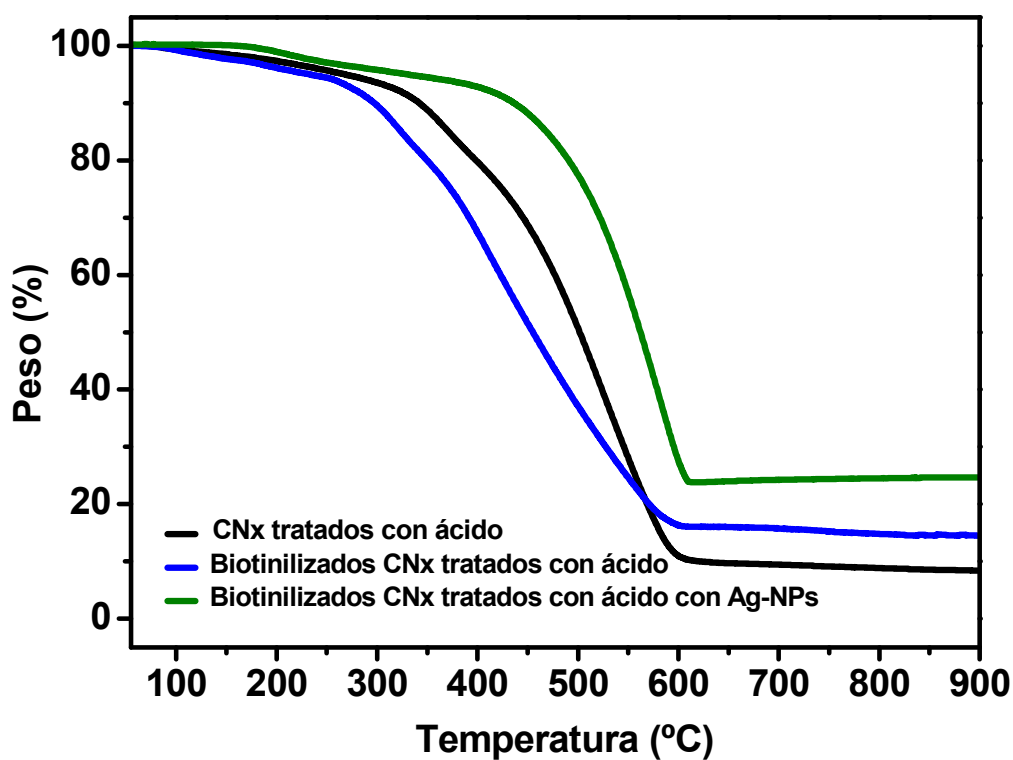


Figura 2.3.11. Análisis termogravimétrico (TGA) de diferentes muestras tratadas con ácido: CNx tratados en ácido (línea de negro), CNx tratados en ácido biotinilizados (línea azul), CNx tratados en ácido biotinilizados decorados con NPs de Ag (línea verde).

Muestra	Temperatura máxima pérdida de peso (°C)	Muestra	Temperatura máxima pérdida de peso (°C)
CNx	587.27	CNx tratados en ácido	533.62
CNx Biotinilizados	593.62	CNx tratados en ácido biotinilizados	486.78
CNx Biotinilizados con NPs de Ag	639.86	CNx tratados en ácido biotinilizados decorados con NPs de Ag	589.74

Tabla 2.3.1. Temperatura a la cual se produce la pérdida máxima de peso (° C), obtenido a partir del análisis TGA.

Con el fin de comprender mejor el mecanismo de la decoración y de investigar el papel de la biotina en el mecanismo de la decoración, se han realizado cálculos ab initio, utilizando la teoría de densidad funcional (DFT).

Donde los análisis DFT sugieren que el posible mecanismo de anclaje se realiza a través de un puente de biotina entre la superficie de los nanotubos y las NPs de Ag, aumentando considerablemente la eficiencia de anclaje. Iniciamos el análisis DFT mediante la colocación de una molécula de biotina en ~ 2.5 Å por encima de un nanotubo de carbono de pared simple dopado con nitrógeno (5,5) (5,5-CNx-SWNT) y, a continuación optimizado geométricamente. Se encontró que la exposición de la configuración de adsorción más favorable es mediante un contacto directo con un átomo de C cerca del lugar de dopaje y la biotina, de acuerdo con las publicaciones anteriores, donde los átomos que rodean el sitio de dopaje exhiben una mayor reactividad química [49].

La estructura optimizada de la molécula de biotina adsorbida en el (5,5)-CNx-SWNT se realiza a través de un átomo de oxígeno (Figura 2.3.12a). Ahora, usando la estructura de la figura 2.3.12a como parte inicial de la geometría, continuamos con la adsorción del único clúster Ag₁₃ con geometría icosaédrica, tenga en cuenta que, debido al pequeño tamaño de clúster se prefiere una geometría icosaédrica sobre una cuboctahedral.

La figura 2.3.12b representa la estructura optimizada del compuesto de nanotubo 5,5-CNx-SWNT biotinilizados con el cluster de Ag₁₃. Es importante señalar que después de la adsorción de la biotina, el átomo de azufre de la biotina está expuesto, el cual

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

actúa como fuerte sitio de anclaje para el clúster Ag₁₃. De acuerdo con los resultados reportados recientemente por Gracia-Espino [34] se utiliza una molécula sulfurada como enlazador entre el nanomaterial de carbono y las nanopartículas metálicas, donde los átomos de azufre juegan un papel clave en el proceso de anclaje que resulta en una mejorada eficiencia de anclaje y disminución en el diámetro de las nanopartículas.

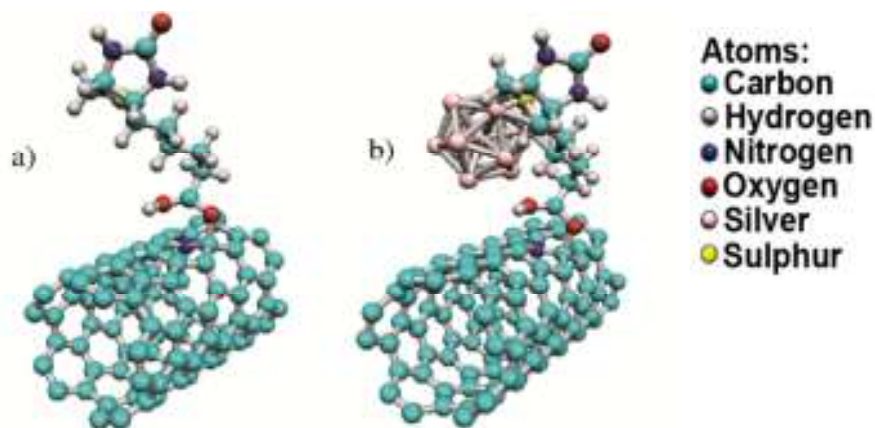


Figura 2.3.12. Geometrías optimizadas de nanotubo 5,5-CN_x-SWCNT bajo diferentes condiciones. a) Adsorción de biotina en 5,5-CN_x-SWNT. b) Adsorción de un clúster icosaédrico de Ag₁₃ usando una molécula de biotina como enlazador a la superficie de nanotubo 5,5-CN_x-SWNT.

2.3.2 Anclaje de Nanopartículas de Cobre a CO_x

Nanotubos de carbono libre de defectos y sin dopar son químicamente inertes y debidos a su gran tamaño (micrómetros de longitud), no son fácilmente dispersables en disolventes. Este hecho hace difícil algunas aplicaciones que necesitan dispersiones uniformes de nanotubos en medios acuosos.

Sin embargo, los nanotubos de carbono se pueden dispersar en agua por un solo paso de síntesis con funcionalización de derivados de oxígeno [50]. En ese caso, los derivados de oxígeno se concentran en la superficie de los nanotubos y crean la estabilidad electrostática requerida para la creación de una dispersión coloidal uniforme [48]. Además, la combinación de dos nanomateriales tales como nanotubos de carbono y NPs deCu podría resultar en un material híbrido novedoso útil en la fabricación de sensores o catalizadores.

Ejemplos de aplicaciones catalíticas se pueden encontrar con NPs de Pd y Pt ancladas a CNT [51, 52, 53], y aleaciones de Pt-Sn [54], Pt-Co [55], y Fe₃O₄-Pt [56]. Más recientemente, el uso de una ruta de polímero asistida, una variedad de NPs de

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

metal (por ejemplo, Au, Ag, Pd y Pt) se fija a la superficie de nanotubos de carbono. Curiosamente, estos materiales exhiben una actividad catalítica mejorada de manera significativa en la reducción de 4-nitrofenol para producir 4-aminofenol [57]. En este contexto, la modificación de la superficie de CNT con NPs-Cu o sus óxidos [58] también se convierte en una atractiva posibilidad de utilizar estos materiales híbridos como dispositivos nanoelectrónicos o como nuevos catalizadores cuando se utilizan electrodos para la detección electroquímica de hidratos de carbono [59, 60, 61].

Existe una variedad de métodos basados en electroforesis capilar (CE), añadiendo nanotubos de carbono oxidados para formar el electrolito de fondo (BGE) con el fin de mejorar la resolución de la separación electroforética [62]. Sin embargo, para la detección de hidratos de carbono, nanotubos de carbono se usan preferiblemente como una matriz de modo que las nanopartículas de Cu podrían ser depositadas sobre la superficie exterior de los nanotubos de carbono [61] o de grafeno [63].

Es de destacar que la literatura es muy escasa en los temas relacionados con las aplicaciones de materiales híbridos de nanopartículas metálicas con nanotubos de carbono en medios acuosos. Una de las razones podría ser debido al hecho de que los nanotubos de carbono tienden a agregarse y metales también son insolubles (dispersables) en agua. Por lo tanto, al tener dispersiones uniformes de nanotubos es un verdadero reto que hay que superar cuando se trata de aplicaciones analíticas en medios acuosos. En general, la alta relación de superficie volumen de las NPs, junto con la capacidad de controlar el tamaño de partícula, ofrece una oportunidad única para el desarrollo de nuevas aplicaciones catalíticas.

En concreto, para la deposición de NPs de Cu en nanotubos de carbono, numerosos autores han informado de diferentes enfoques, incluyendo los tratamientos de calcinación [58], reducción química [57] y radiación de microondas [64].

En esta sección se informará sobre la encapsulación NPs de Cu sobre la superficie de los nanotubos de carbono usando radiación de microondas (MW), un método que parece ser un muy eficiente en comparación con los métodos convencionales [65]. Se sabe que CNT alcanzar temperaturas muy altas bajo pulsos cortos de MW [66]. La presencia de impurezas tales como Fe (residuos de catalizador) o incluso carbono amorfo puede contribuir también a un fuerte calentamiento (efecto Joule).

En este artículo analizamos la funcionalización COx y el anclaje simultáneo con NPs de Cu utilizando H₂O₂ en conjunto con la radiación UV para su oxidación. Además, este material híbrido es fácilmente dispersable en agua. El anclaje de NPs de Cu a la

superficie de los nanotubos se estudió como una función del tiempo de exposición a la radiación de microondas.

2.3.2.1 Método Experimental

Materiales

Soluciones de hidróxido de sodio y Cu estándar de 1000 mg / L fueron comprados por Scharlau Chemie. Ácido nítrico (65%) fue suministrado por Suprapur.

Decoración de COx con Nanopartículas de Cu

Los nanotubos de carbono (COx) se mezclaron a continuación con etanol antes del tratamiento con microondas, ya que se ha observado que en líquido se produce una reducción de las nanopartículas por sobrecalentamiento (efecto Joule). Posteriormente, los nanotubos de carbono oxidados (oxdCOx como se etiquetan en este apartado) se prepararon por un método descrito en el 2.2.2 con peróxido de hidrógeno a 30min de exposición permitiendo la carboxilación de los nanotubos de carbono para aumentar su capacidad de dispersión en comparación con los nanotubos sintetizados tal cual.

La Figura 2.3.13 muestra el esquema experimental utilizado en este trabajo para el anclaje de NPs de Cu a nanotubos de carbono empleando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como elemento precursor y la radiación de microondas como el controlador para la promoción y encapsulación de NPs de Cu.



Figura 2.3.13. Representación esquemática experimental utilizada para anclar NPs de Cu en la superficie de nanotubos de carbono.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

En un experimento, 100 mg de oxdCO_x se dispersaron en una solución a 0,1 N de etanol y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ que se dispersó por ultrasonidos durante 5 min. Esta dispersión se introdujo en un horno de microondas para uso doméstico y después se calentó a diferentes tiempos. Dando lugar a la encapsulación de NPs de Cu por capas de grafeno. Las dispersiones se limpiaron y se filtraron varias veces. Se utilizaron dos tiempos de tratamiento: 1 min y 2 min. De las cuales la muestra Cu2min presentó la mejor capacidad de dispersión por lo que este estudio se concentró en esta muestra.

2.3.2.2 Caracterización

Los análisis de XPS se utilizaron para caracterizar nanotubos CO_x como fueron sintetizados y oxidados. XPS proporciona información detallada con relación a las energías de enlace de los compuestos de carbono. Figura 2.3.14 muestra las gráficas deconvolucionadas de XPS, obteniéndose espectros de C1s y O1s indicando los porcentajes de ácidos carboxílicos (pico $\text{O}-\text{C}=\text{O}$), alcoholes (pico $\text{C}-\text{O}$) y lactonas (por el pico $\text{C}=\text{O}$) grupos identificados en la superficie de los nanotubos de carbono.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

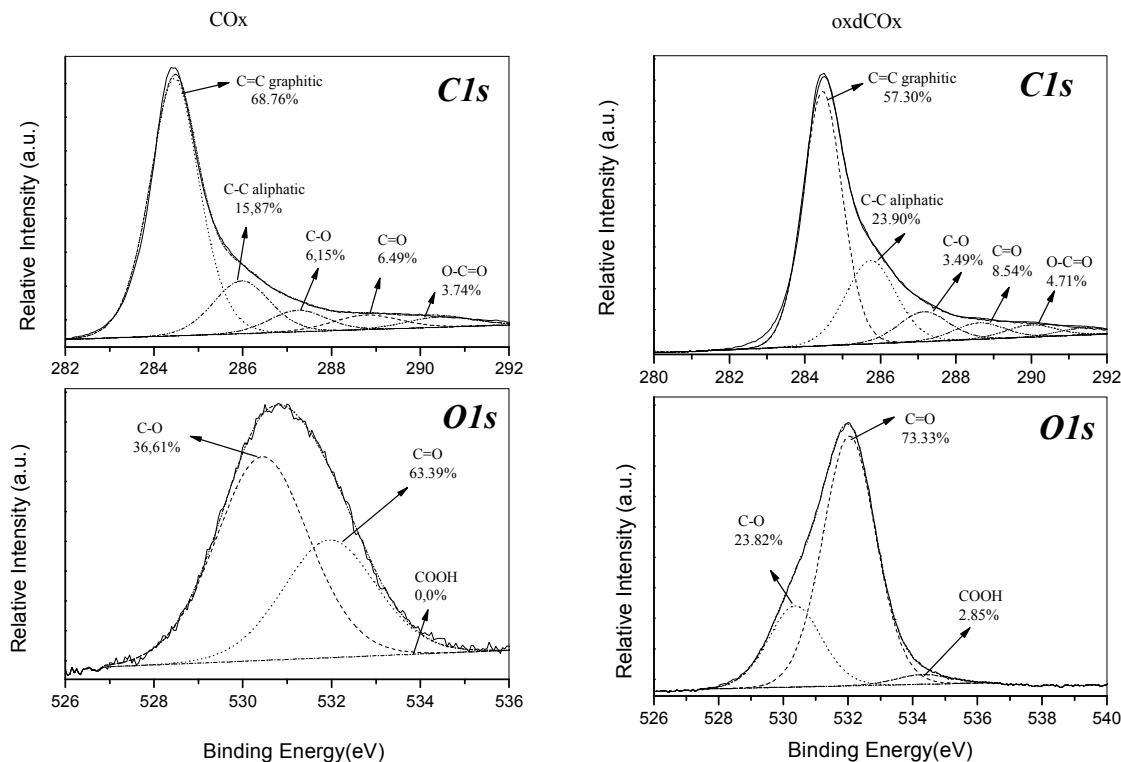


Figura 2.3.14. Espectros XPS correspondiente al carbono (C1s) y oxígeno (O1s) correspondientes a las muestras de COx (izquierda) y oxdCOx (derecha). Los espectros fueron deconvolucionados y el porcentaje (m/m) de los grupos funcionales de alcoholes (C-O), lactonas (C=O) o carboxílicos (COOH) están indicados.

Deconvolución del pico C1s para COx (izquierda) muestra un pico principal centrado a 284,5 eV, que se atribuye a la estructura de grafito (con una hibridación sp^2 de carbono) [67]. Los picos centrados a 285,9, 287.3.0 y 289 eV corresponden a los grupos funcionales que consisten en átomos de carbono unidos a diferentes restos que contienen oxígeno tales como alcohol, lactonas y grupos carboxílicos, respectivamente [68].

Análisis XPS del pico O1s también confirma la presencia de grupos carboxílicos en la superficie de nanotubos de carbono (energía de enlace de 534,0 eV). Otro pico también se identificó en 530,7 eV, correspondiente a los COx que contiene un gran número de grupos alcohólicos (36,7%), probablemente debido a la presencia de etanol durante la síntesis. Es de destacar que después del tratamiento de oxidación hay un aumento significativo en el número de defectos dentro de las muestras de CNT como el aumento de grupos alifáticos, de 15,87% (COx) a 23,90% (oxdCOx). Además, la concentración de grupos carboxílicos (ver gráficas C1s) aumentaron de 6,49% (COx) a 8,54% (oxdCOx) después de la oxidación; la capacidad de dispersión de nanotubos en medios acuosos mejora significativamente después de la oxidación.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Con el fin de confirmar la presencia de grupos funcionales, también se llevaron experimentos de titulación ácido-base para determinar las concentraciones de grupos carboxílicos en la superficie de nanotubos de carbono (Tabla 2.3.2). Por ejemplo, el ácido carboxílico depositado sobre la superficie de los nanotubos se incrementó hasta un 21% después del tratamiento de oxidación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

CNT	$[\text{COOH}] \times 10^4 \text{ (eq} \cdot \text{g}^{-1} \text{)}$
COx	2.75
oxdCOx	3.32

Tabla 2.3.2. Concentración de ácidos carboxílicos equiv/mg sobre la superficie de Nanotubos.

La estabilidad de la dispersión también aumentó significativamente con el tiempo como se ilustra en la Figura 2.3.15. Claramente, oxdCOx poseen una mejor estabilidad líquida y la suspensión se mantuvo homogéneamente dispersa después de 10 días. COx sólo son estables durante algunos días después de preparar la dispersión, mientras que los nanotubos de carbono MWCNT se asientan inmediatamente después de su sonicación.

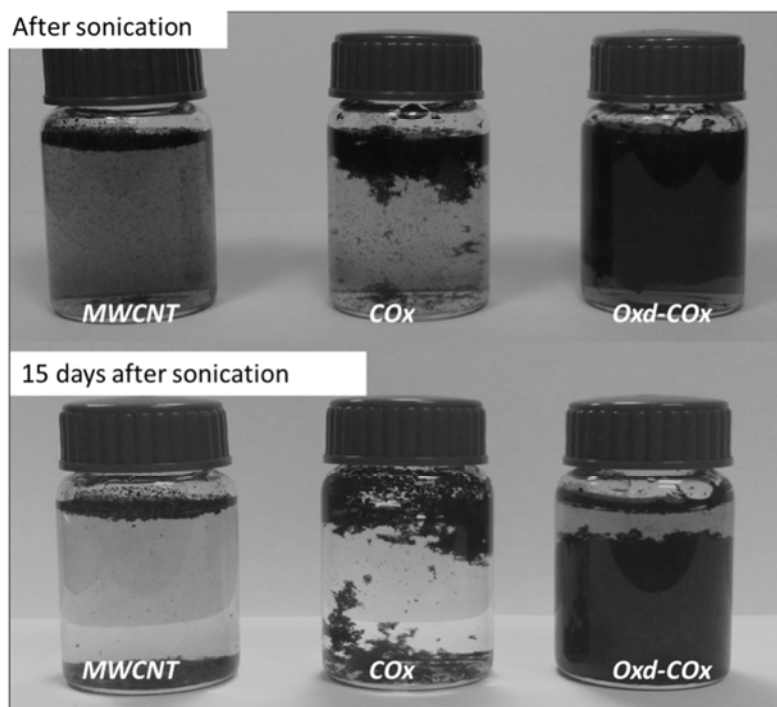


Figura 2.3.15. Fotografías de suspensiones acuosas de NTC que muestran MWCNT, COx, y oxdCOx inmediatamente después de la sonicación y 15 días después de esta.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Donde se puede observar que para la muestra oxdCOx hay una dispersión más estable en comparación a los COx, esta muestra fue seleccionada para la deposición de NPs de Cu siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

Se realizaron estudios de TEM para confirmar el anclaje de NPs de Cu en la superficie de oxdCOx. La Figura 2.3.16 muestra imágenes TEM de las muestras sintetizadas como COx, oxdCOx y el material híbrido después de un tratamiento con microondas a 2 min. Estas imágenes revelan una gran cantidad de Fe que contienen partículas dentro de los nanotubos de carbono y también se señala el lugar donde fueron depositadas las NPs de Cu en una proporción muy baja en la superficie de los nanotubos de carbono; observándose leves cambios visibles en la morfología de los nanotubos de carbono después del anclaje de NPs de Cu.

Este resultado es notable ya que una fuerte oxidación química en los nanotubos de carbono genera daños en la superficie de los nanotubos [68]. Según nuestras mediciones, la distribución del tamaño de NPs-Cu está centrada en 10 ± 2 nm.

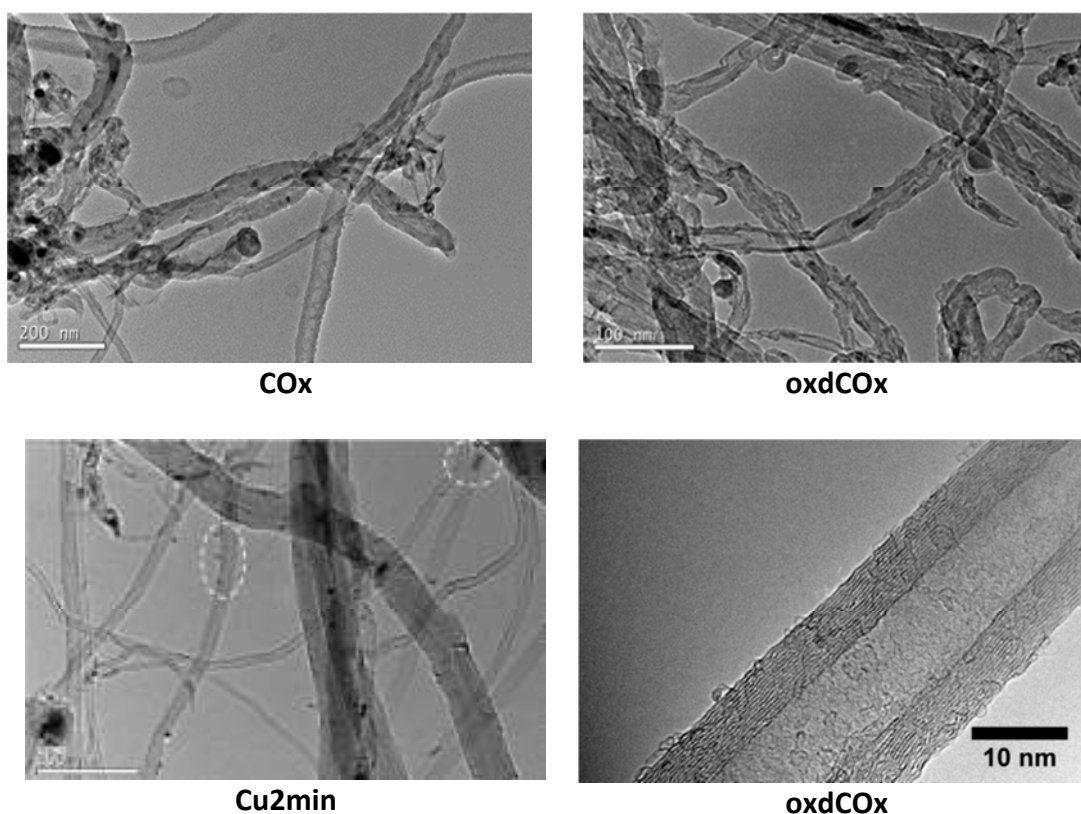


Figura 2.3.16. Imágenes TEM correspondientes a COx, oxdCOx (parte superior), así como la muestra Cu2min y magnificación oxdCOx (abajo). Para Cu2min algunas partículas se pueden identificar en la superficie del nanotubo; en la parte superior derecha, la línea de puntos muestra una partícula de hierro dentro de un CNT y a la izquierda, las partículas de Cu en la superficie del nanotubo.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

La morfología de Cu₂min híbrido y la forma de anclaje de las NPs de Cu en nanotubos de carbono fueron estudiadas también por HRTEM. La Figura 2.3.17 muestra una imagen de la muestra Cu₂min que exhibe una red cristalina de las nanopartículas de Cu con una distancia interplanar de 0.208 nm. Este espaciamiento intermedio es consistente con los planos (111) de Cu [63], similar al espaciamiento de Fe, pero el hecho de que la partícula es examinada en la superficie del nanotubo nos hace atribuir esta partícula al Cu.

También observamos que las NPs de Cu depositadas en los nanotubos de carbono aparecen encapsuladas por unas pocas capas de grafito. Esta observación es de destacar ya que no es común encontrar NPs de Cu rodeadas por capas de grafito tras la realización de un anclaje químico [67].

Resultados similares han sido reportados al depositar las nanopartículas en condiciones abruptas [69]. Por lo tanto, las NPs de Cu parecen estar firmemente ancladas a la superficie de los nanotubos de carbono, con lo que las NPs de Cu son altamente estables en soluciones acuosas alcalinas utilizadas para los estudios analíticos descritos en la sección 2.5.3.

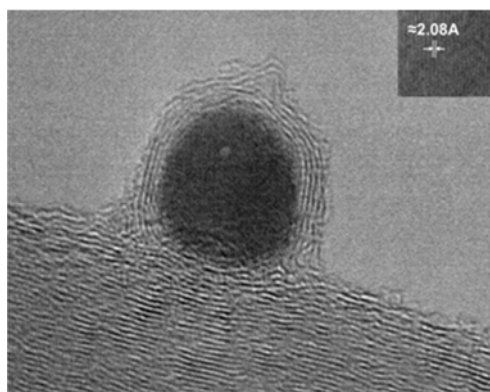


Figura 2.3.17. Imágenes HRTEM de NP de Cu de 10 nm mostrando una distancia interplanar de 2,08 Å que pertenecen al plano (111) del Cu.

Con el fin de confirmar el anclaje de las nanopartículas a la superficie de los nanotubos, se realizaron análisis EDX utilizando rejillas TEM de níquel. En la Figura 5.25 se presenta el espectro EDX, donde se observa la presencia de Cu mediante la observación de la señal de transiciones de Cu-K (8,6 keV) y Cu-L (1,0 keV). Además, las señales de Fe y Ni se pueden observar también; la señal de Fe podría surgir de los residuos de catalizador observados dentro de los nanotubos (Figura 2.3.18) y la señal de Ni debe venir del fondo de la rejilla. Los análisis elementales muestran que la relación

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

de átomo Fe:Cu es de 50:1, una proporción muy alta que hace difícil la determinación de Cu por técnicas de dispersión. Para demostrar que las partículas de Fe no se encuentran en la superficie de los nanotubos de carbono se empleó una técnica superficial como XPS.

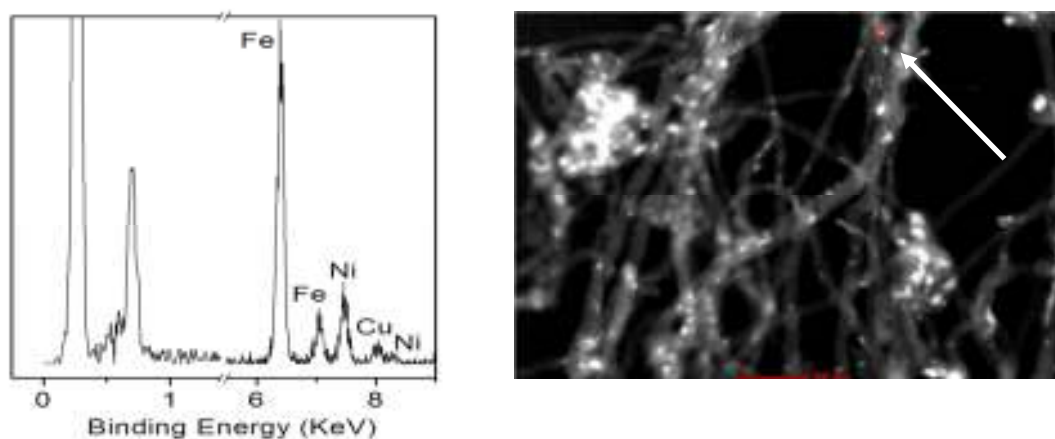


Figura 2.3.18. Espectros EDX sobre una rejilla de Ni donde el punto blanco muestra donde se realizó dicho análisis sobre la muestra híbrida Cu2min. La flecha muestra su ubicación.

Para determinar si las partículas de Fe podrían estar situadas no sólo dentro de los tubos sino también en su superficie, se realizó un análisis XPS. La Figura 2.3.19 muestra los resultados para la región de energía correspondiente a Cu para dos muestras, los oxdCOx y Cu2min. Donde se puede observar claramente la señal de Cu (933 KeV), aunque su intensidad es muy baja. Dado que las señales XPS sólo pueden provenir de muy pocas capas atómicas de la superficie, la ausencia de señal de Fe es una clara indicación de que las partículas de Fe se encuentran dentro de los tubos y de que las partículas de Cu se encuentran en la superficie.

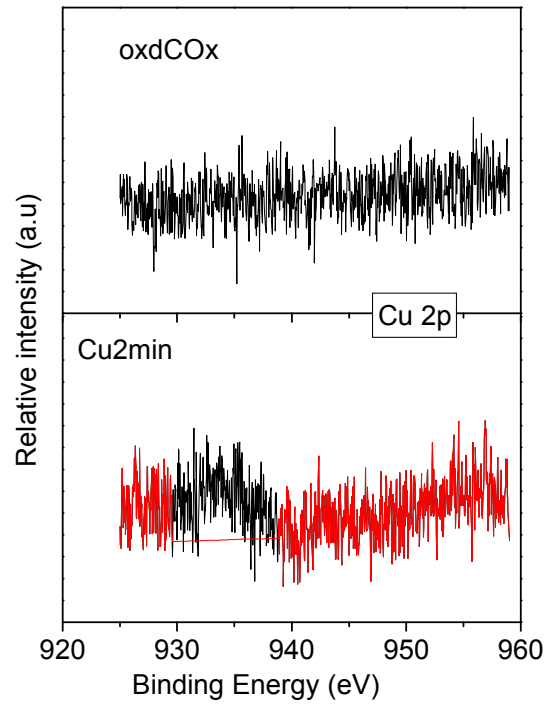


Figura 2.3.19. Espectros XPS correspondiente a la energía de enlace del cobre (Cu2p3/2) de oxdCOx y oxdCOx-CuNP.

Los espectros Raman (Figura 2.3.20) se registraron para las muestras COx, oxdCOx y Cu2min. Desplazamientos Raman de las bandas D-y G, y la relación de intensidad de ambas bandas (I_D/I_G) son mostradas en la Tabla 2.2.3.

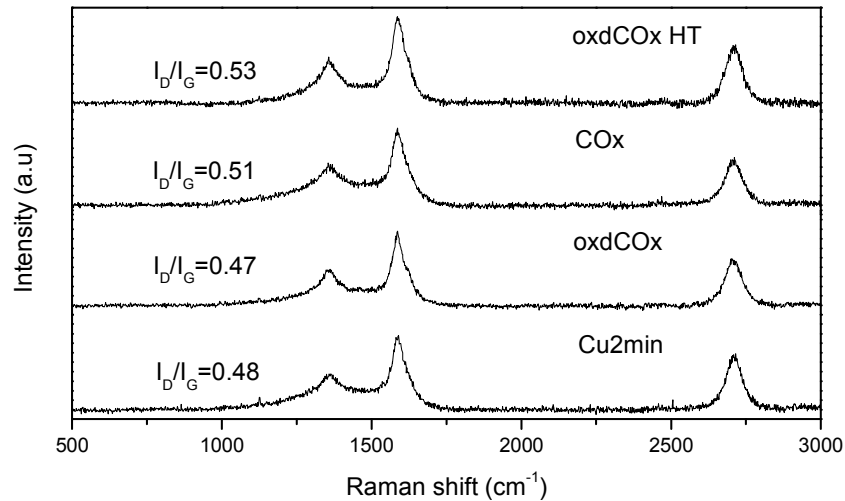


Figura 2.3.20. Espectros Raman de los diferentes tipos de nanotubos analizados en este apartado, Cu2min, oxdCOx, COx y oxdCOxHT.

Muestra	ω_D	ω_G	I_D/I_G
COx	1360.6	1588.2	0.51
oxdCOx	1358.9	1588.2	0.47
Cu2min	1360.8	1589.4	0.48
oxdCOx HT	1358.9	1589.5	0.53

Tabla 2.3.3. Desplazamientos Raman para las bandas D- (ω_D) y G- (ω_G) y la relación de intensidad de dichas bandas (I_D/I_G). HT se refiere a un tratamiento térmico.

La relación de intensidad de I_D/I_G podría ser utilizada para indicar el grado de cristalinidad dentro de la hibridación sp^2 de las muestras de carbono, es decir, el número más pequeño es el más cristalino con un menor número de defectos de la muestra [70]. No se detectaron variaciones significativas en la forma espectral o cambios Raman, de acuerdo con los resultados anteriores, aunque se observó una ligera disminución en la relación I_D/I_G con respecto a los nanotubos de carbono oxidados y anclados con NPs.

OxdCOx se trató a 500 ° C durante 1 h bajo N_2 para crear una superficie con un menor número de defectos, como se ve reflejada en el ligero aumento de la relación I_D/I_G . Esta muestra se utilizó para confirmar que la actividad catalítica era debida a las NPs de Cu y no a interacciones superficiales con los nanotubos.

Análisis Termogravimétrico (Figura 2.3.21) fue realizado con la finalidad de estudiar la estabilidad de las diferentes muestras, ya que diferentes formas estructurales de carbono pueden exhibir un comportamiento de oxidación diferente dependiendo de su funcionalización y anclaje a su superficie [68]. Por ejemplo, defectos incrustados en hibridación sp^2 del carbono tienden a oxidar alrededor de 500 °C [71] debido a sus bajas energías de activación, mientras que nanocarbonos exhiben un alto grado de cristalinidad ya que empiezan a oxidar a una temperatura superior, entre 600 y 700 ° C [72].

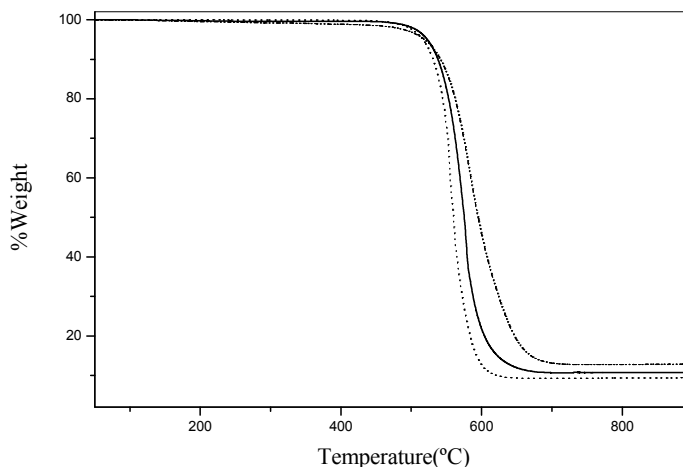


Figura 2.3.21. Análisis termogravimétrico (TGA) de diferentes muestras: COx (línea continua); oxdCOx (línea discontinua); Cu2min (línea discontinua con puntos).

El análisis de TGA reveló una disminución de la estabilidad térmica de la muestra oxidada (oxdCOx) en comparación con la muestra de nanotubos sintetizados tal cual. [50] En particular, la tasa máxima de oxidación para la muestra de COx apareció a 578 ° C mientras que para el oxdCOx apareció a 550 ° C. Sin embargo, la muestra Cu2min presentó la mejor estabilidad térmica ya que se obtuvo a 587 ° C. Este efecto de estabilización creado por las Nanopartículas de Cu podría ser debido al hecho de que las NPs de Cu se depositan primero en los sitios defectuosos, inhibiendo de este modo los sitios de oxidación dentro de los nanotubos. Además, el tratamiento por microondas indujo a la grafitización de capas de carbono en las NPs de Cu, también fue responsable de la creación de superficies de grafito más cristalinas; de acuerdo con las observaciones obtenidas por espectroscopia Raman descritas anteriormente.

2.3.3 Anclaje de Nanopartículas de Cu a Nanomateriales de carbono por medio del uso de reductor

Los nanotubos de carbono (CNT) han atraído mucha atención debido a sus singulares propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, térmicas [73], así como su posible aplicación en semiconductores, emisión de campo, actuación electroquímica [74, 75].

Por otra parte, la combinación de las dos clases de materiales como pueden ser CNTs y nanopartículas (NPs) generan nuevos materiales híbridos con propiedades útiles para sensores, catálisis, y otras aplicaciones [76, 77]. Debido a la gran superficie de las

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

nanopartículas, esto aumenta la actividad para muchas reacciones químicas [78], aunada a su alta relación superficie-área-volumen para materiales derivados de nanopartículas, junto con la capacidad de controlar su tamaño; esto proporciona una oportunidad para la explotación en la detección y aplicaciones catalíticas.

El anclaje de NPs en los CNTs, puede obtenerse mediante:

- NPs pueden ser sintetizados en los CNTs directamente, mediante el uso de sales de metales usadas como precursores para las NPs. Durante la reducción del material precursor en NPs estas se unen a las paredes de los CNTs a través de enlaces de Van der Waals u otras interacciones débiles. Entre los métodos utilizados para la reducción, se encuentran: aplicación de calor, luz, y agentes reductores [79].
- NPs pre-sintetizadas y posteriormente unidas a los CNT utilizando enlaces covalentes o no covalentes [79].

Entre los métodos usados para el anclaje de NPs de Cu sobre la superficie de los nanotubos, se encontró en la literatura los siguientes protocolos (cabe mencionar que estos son para MWCNT sin dopaje en su síntesis):

- Se prepara por reducción química de sulfato cúprico con CNTs, donde las NPs de Cu son directamente depositados sobre la superficie de CNTs. Para preparar los CNT-CuNP, los nanotubos se dispersan en una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se sonicar por 10-min y a continuación, en solución acuosa con KOH y KBH_4 se añade a la solución de CNT- $\text{CuSO}_4\text{-EDTA} \cdot 2\text{Na}$ mientras que la solución es agitada, dejándose a 30°C durante 30 min. Finalmente, el material se lavó con etanol absoluto y se secó en vacío [80].
- CNTs se oxidan en una mezcla de ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$) durante 3h [81]. Una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -EG-NaOH se agitó durante 20 min a temperatura ambiente, posteriormente CNTs tratados con ácido se añadieron y sonicaron a temperatura ambiente durante 20 min, colocándose después en un horno de microondas doméstico (LG MS-2127CW, 2450 MHz, 800 W) para la irradiación de microondas con una potencia de entrada de 360 W a 9 min de exposición [82].
- Cu se puede depositar sobre CNTs por evaporación térmica de un crisol de tungsteno [83].

De entre todos estos métodos encontrados en la literatura, se enfocara a la reducción por medio de ondas de microondas como en el apartado anterior, dado que este método es más eficaz por su bajo tiempo de consumición y alto rendimiento.

Debido a que los CNTs contienen diferentes impurezas (carbono amorfo principalmente) las cuales permiten la absorción de microondas, junto con la polarización dipolar y conducción (calentamiento joule). La radiación microondas no calientan súbitamente el material, ocasionando el movimiento de electrones (campo eléctrico). Ye propuso que el calentamiento de CNT a través de radiación de microondas se debe a la transformación de energía electromagnética en vibraciones mecánicas mediante un ultracalentamiento debido a un corte transversal de resonancia paramétrica, que surge de la polarización de nanotubos de carbono en el campo de microondas [84].

2.3.3.1 Método Experimental

Materiales

Para esta parte experimental se hizo uso de nanotubos de carbono de pared múltiple, COx y CNx, todos estos sintetizados como se mencionó en la sección 2.1.1, además de GOx expandido a 950°C sintetizado por el método Brodie expuesto en la sección 2.1.2 también.

Para la decoración de Nanopartículas de Cu aquí se hizo uso de Octadecilamina (ODA), CuNO₃ y etanol, todos estos materiales se obtuvieron de Sigma Aldrich.

Decoración de Nanomateriales con nanopartículas de Cu

Para el anclaje de nanopartículas de Cu en la superficie de los nanotubos de carbono, primeramente se pesaron 50mg de cada especie de nanomateriales de carbono dependiendo de la especie de interés a decorar; posteriormente se les añadió 40ml de ODA a 0.1M y 20ml de CuNO₃ a 0.1M en etanol, finalmente una vez mezclados todos estos elementos se mezclaron en una punta ultrasónica durante 5 minutos y posteriormente se dejó 3 minutos en el horno de microondas para uso doméstico. Consecutivamente se enjuagaron y filtraron las especies decoradas.

2.3.3.2 Caracterización

Con la finalidad de observar el tipo de recubrimiento de las nanopartículas sobre los nanotubos de carbono y observar si dependiendo del tipo de nanotubo el recubrimiento era distinto, se realizó microscopía TEM sobre las diferentes muestras (Figura 2.3.22), en donde se observó que había una buena distribución de Nanopartículas sobre la superficie de los nanotubos sin depender del tipo de nanotubo se mostró esto para todos los casos, con un diámetro aproximado de las nanopartículas en torno a los 2-3nm (Figura 2.3.23), no obstante en algunos casos también se observó que el ODA recubre a las paredes de los nanotubos de carbono, por lo que es necesario un enjuague exhaustivo a fin de evitar esta incorporación sobre la muestra.

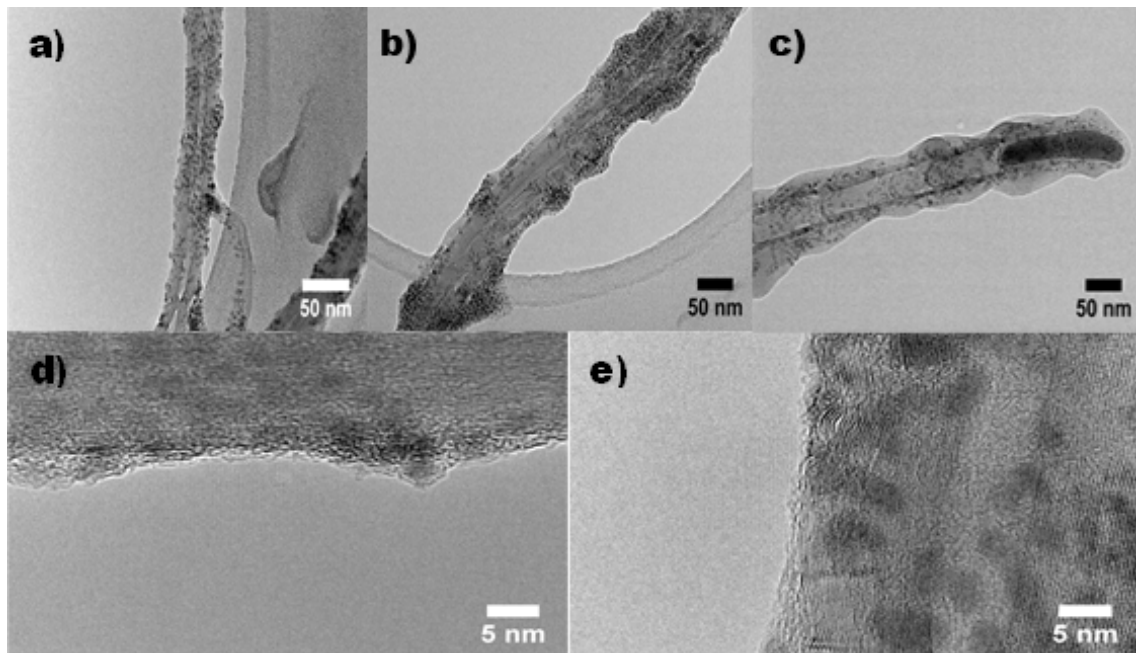


Figura 2.3.22. Imágenes TEM de los diferentes tipos de nanotubos de carbono decorados con Nanopartículas de Cobre: a, d, e) MWCNT, c) COx y c) CNx.

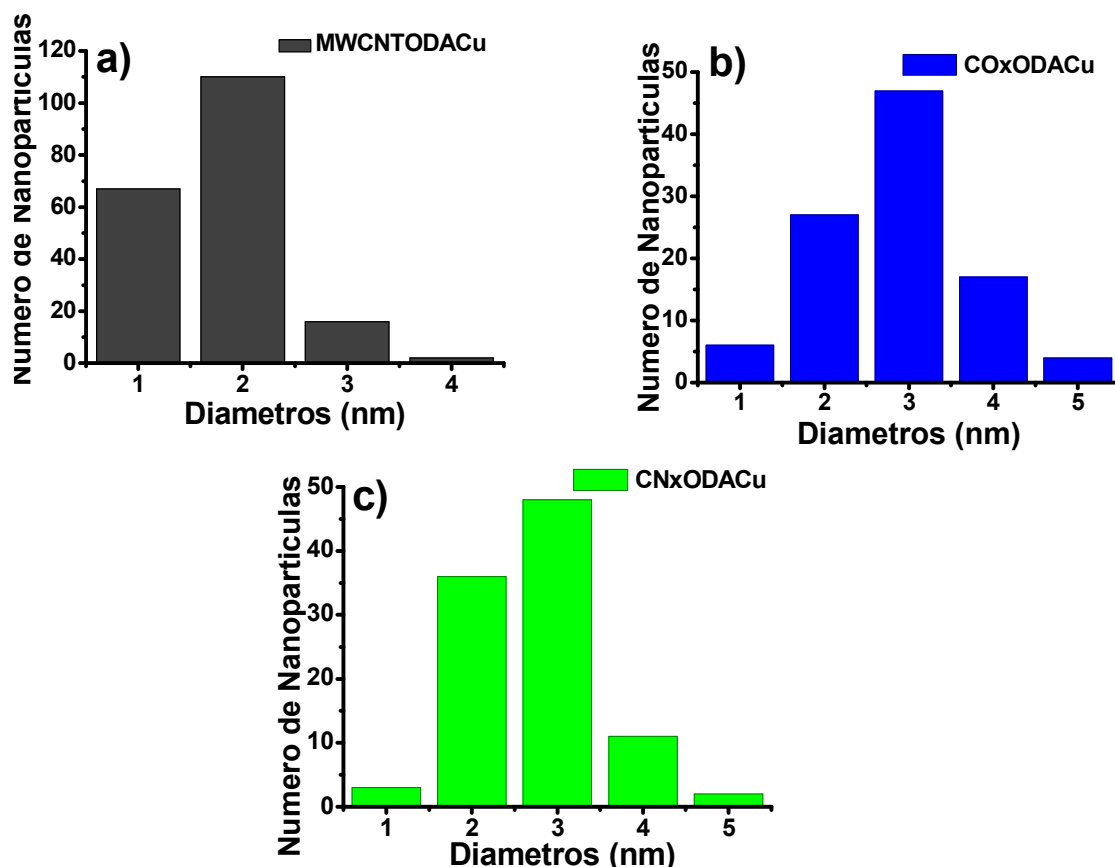


Figura 2.2.23. Gráfica de la distribución de tamaños de las nanopartículas para los diferentes tipos de nanotubos de carbono: a) MWCNT, b)COx y c) CNx en donde el diámetro promedio para MWCNT es de 2nm, y para el COx y CNx de 3nm sobre un promedio de 100 partículas medidas, lo que podría aportarse es que quizás el alto contenido de carbono y mayos estabilidad en los MWCNT podrían implicar un mayor calentamiento Joule en el microondas, lo que podría implicar a una mayor reducción de nanopartículas sobre la muestra de MWCNT.

Para observar la temperatura de estos nuevos nanomateriales híbridos, se realizaron análisis termogavimétricos, los cuales se muestran en la Figura 2.3.24 con sus respectivas derivadas en la Figura 2.3.25 y su tabla de temperaturas de descomposición (Tabla 5.4).

Siendo MWCNTODACu los nanotubos tipo MWCNT decorados con NPs-Cu, mientras que COxODACu y CNxODACu, serían sus contrapartes de COx y CNx con NPs-Cu, respectivamente.

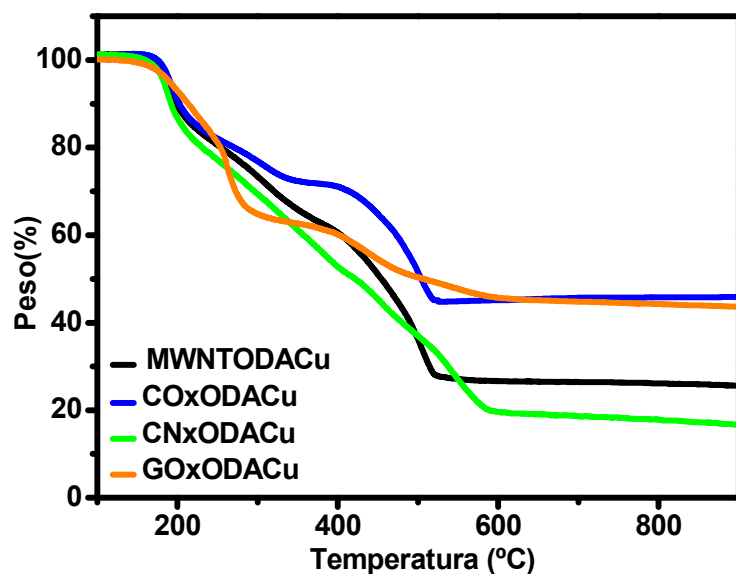


Figura 2.3.24. Análisis termogravimétrico (TGA) de diferentes muestras decoradas con nanopartículas de Cu: MWCNT (línea negra); COx (línea azul); CNx (línea verde); GOx (línea naranja). Donde los MWCNT con NPs-Cu, muestran un 37.67% de nanopartículas, COx muestran un 46.16%, CNx con un 16.68% y GOx con un 43.75% en peso.

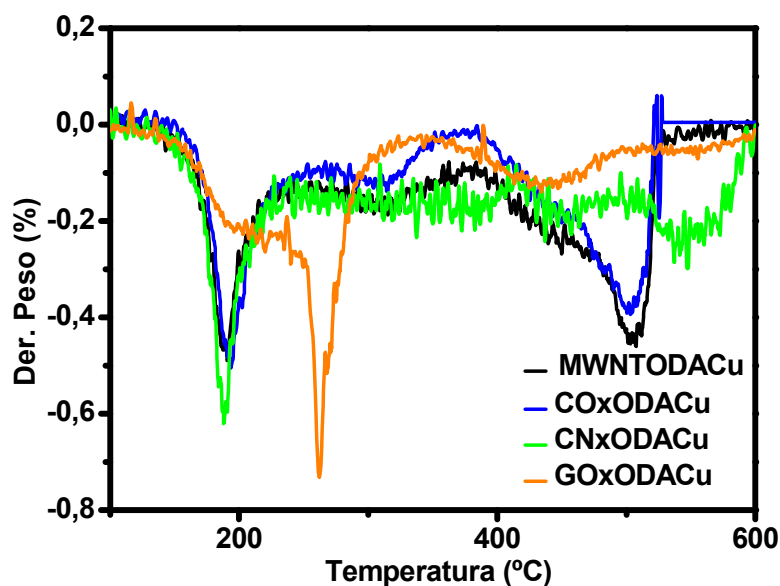


Figura 2.3.25. Derivadas del análisis termogravimétrico para las diferentes especies de nanomateriales de carbono, se usaron los mismos colores que en la Figura 5.31. Las primeras degradaciones que ocurren entre 200-400°C, se puede atribuir a la degradación de la octadecilamina insertada en las diferentes especies de los nanomateriales de carbono; mientras que las por encima de esa temperatura mostradas en la Tabla 2.2.4, se refiere a la degradación de la cadena de carbono de los diferentes nanomateriales.

Muestra	Temperatura de degradación de nanomateriales de carbono (°C)
MWCNTODACu	507.81
COxODACu	502.59
CNxODACu	546.30
GOxODACu	541.26

Tabla 2.2.4. Máximas temperaturas de pérdida de peso para las diferentes etapas de los diferentes nanomateriales de carbono.

Con la finalidad de observar el anclaje de nanopartículas de cobre sobre todas las muestras se realizaron XRD (Figura 2.3.26) en todas las muestras, donde es posible observar principalmente para los MWCNT la presencia de los planos típicos del Cobre como (111), (200), (220) y (110) obtenidos de la ficha JCPDS 04-0836.

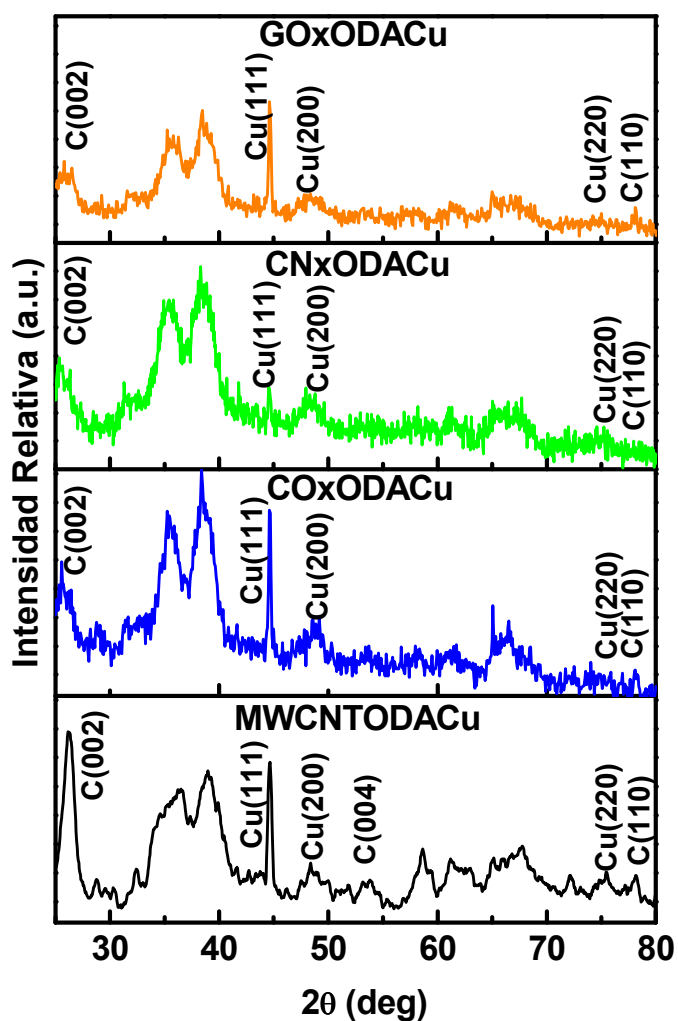


Figura 2.3.26. Difracción de Rayos X para: MWCNTODACu, COxODACu, CNxODACu y GOxODACu.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Los análisis de XPS (Figura 2.3.27) se utilizaron para caracterizar los diferentes nanomateriales de carbono decorados, en donde nos permite un análisis superficial de la muestra, dándonos información detallada con relación a las energías de enlace de los compuestos de carbono y del estado de las nanopartículas de Cobre sobre la muestra, en donde claramente se observan las bandas relativas al Cu en los diferentes nanomateriales de carbono.

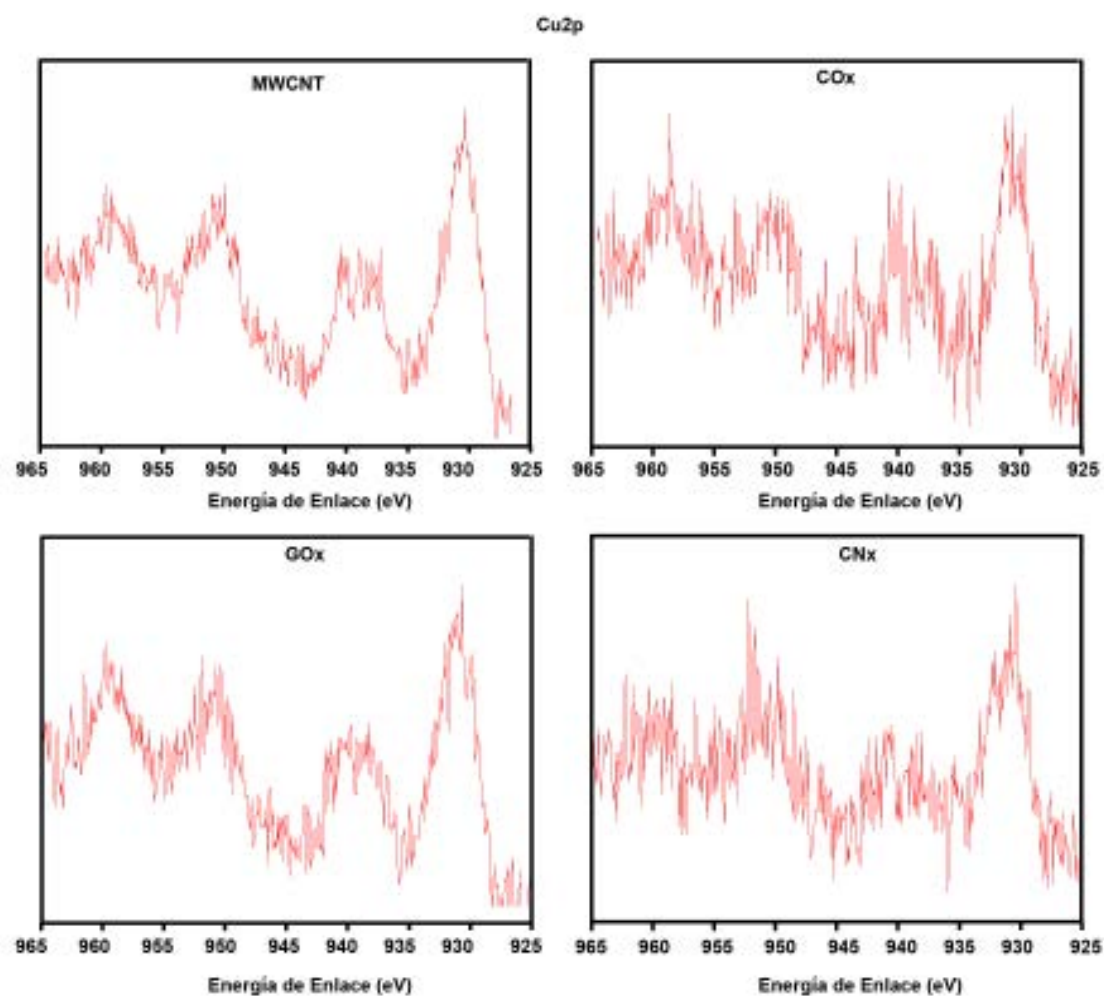


Figura 2.3.27. XPS para: MWCNTODACu, COxODACu, CNxODACu y GOxODACu, donde claramente se observa la presencia de cobre sobre todas las muestras.

2.3.4 Anclaje de Nanopartículas de TiO₂ a GOx

Para fines de este apartado se hará una breve introducción acerca del material híbrido de GOx con TiO₂.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Nanopartículas de TiO_2 [85] cuentan con un bajo costo, alta estabilidad y eficiente de foto-actividad, siendo empleadas como fotocatalizador no tóxico y biocompatible, en aplicaciones fotocatalíticas, fotoelectroquímicas [86] y en las áreas de energía y medio ambiente [87, 88]. Su fotosensibilidad en presencia de grafeno ha sido también estudiado [89], además que en algunos casos podría servir como protector debido a sus resistencia mecánica y corrosiva [89], e incluso para reforzamiento en algunos polímeros. En general, los cristales de TiO_2 se pueden describir en términos de tres estructuras principales: anatasa, rutilo y brookita, de los cuales la anatasa cuenta con una mayor actividad, especialmente como un fotocatalizador [90].

Por otra parte, la necesidad de fuentes de energía y el creciente interés en los dos fotodetectores y compuestos de grafeno han llevado a producir nuevos materiales, siendo uno de los más importantes los materiales híbridos de GOx-TiO_2 .

Híbridos de grafeno/ TiO_2 ha sido ampliamente examinados [91, 92] principalmente para aplicaciones de baterías de iones de litio [93], para mejorar el rendimiento en aplicaciones fotocatalíticas [92], fotocatálisis [94, 95], celdas solares [96], reductores [97] y reducción de CO_2 [98].

En cuanto a los métodos de síntesis encontrados en la literatura para este tipo de híbridos podemos encontrar principalmente los siguientes:

- Método hidrotérmal / solvotérmal. En donde los precursores (GO o RGO, se dispersan por medio de ultrasonidos en un disolvente orgánico, por ejemplo, alcohol bencílico, o agua y un compuesto organometálico de titanio) reaccionando a alta presión y temperatura [99, 100].
- Capa por capa GO-TiO_2 puede ser producido por revestimiento por rotación del óxido de grafeno y TiO_2 mediante la radiación UV para reducir el GO y adjuntar el TiO_2 [101].
- Por la hidrólisis del titanato de tetra-butilo en una dispersión [102].
- Preparación sol-gel, en donde se inyecta un precursor de titanio en una solución oleilamina donde se dispersa GO [103].

Además cabe mencionar que el grafeno no es por lo general el compuesto que interactúa con TiO_2 sino que interactúan mejor el GOx o GOx reducido; debido a que las partículas de TiO_2 tienen afinidad por los grupos epoxi y carboxilato, donde la transferencia de carga se produce por la reducción de los compuestos [104].

2.3.4.1 Método Experimental

Decoración de GOx con Nanopartículas de TiO₂

Óxido de grafeno fue sintetizado por el método de Brodie [105], descrito anteriormente en 2.1.2 de esta tesis y exfoliándose a 950 °C durante 1 min. Después las nanopartículas de TiO₂ se incorporaron por un método de microondas en donde se realizó una mezcla de etanol, GOx y TiO₂ que fue sonicada en una punta ultrasónica para posteriormente ser expuesta a radiación de microondas durante 3 minutos. Esto se realizó con la finalidad de que se recubrieran y grafitizaran las nanopartículas una vez entrando en contacto con el grafeno y su interacción con microondas; dicho material híbrido resultante fue etiquetado como GOx-TiO₂.

2.3.4.2 Caracterización

Los nanocompuestos híbridos GOx-TiO₂ se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia Raman.

A fin de observar la fase en la que se encontraba el TiO₂ sobre la muestra, se hizo uso de la técnica de difracción de Rayos X tanto para el Grafeno Oxidado Expandido (GOx) como para el GOxTiO₂ a fin de evaluar la diferencia de los picos y detectar las fases de estas muestras, encontrándose primordialmente que las nanopartículas de TiO₂ estaban en forma de anatasa (Figura 2.3.28).

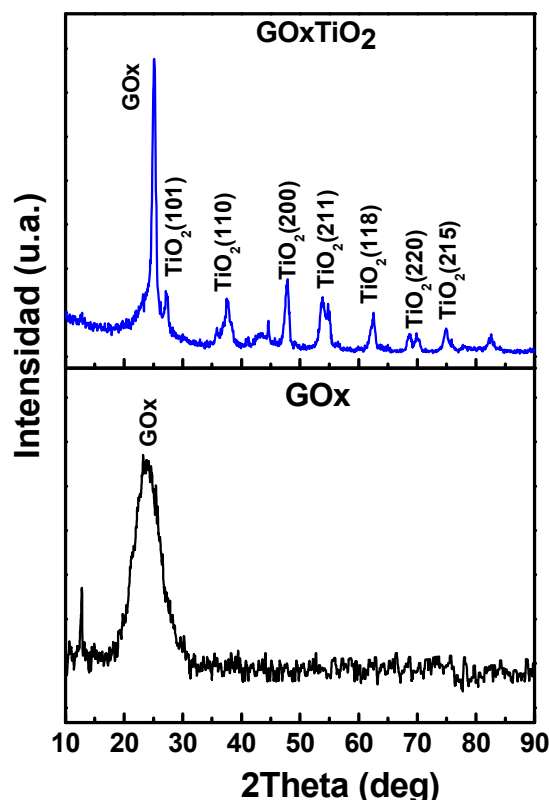


Figura 2.3.28. XRD de óxido de grafeno expandido (GOx) y óxido de grafeno decorado con nanopartículas de TiO_2 , en donde para su indexación se hicieron uso de las fichas JCPDS 21-1272 en el caso del TiO_2 correspondiente a la anatasa y JCPDS 01-0646 para el GOx.

En esta parte usando la ecuación de Scherrer es posible dilucidar el tamaño de las nanopartículas de TiO_2 dando como resultado $\tau=18.93\text{nm}$ que sería nuestro tamaño de partícula.

A fin de ver la dispersión y distribución de las nanopartículas de TiO_2 sobre la muestra del grafeno oxidado se realizó microscopía electrónica de transmisión (Figura 2.3.29), en donde es posible observar ciertos agregados superficiales sobre las láminas del grafeno. También se observó la cristalinidad de estas nanopartículas a altas magnificaciones (Figura 2.3.30) donde se obtuvo una distancia interplanar de 0.35nm perteneciente al plano (101) del TiO_2 en fase anatasa.

Finalmente se obtuvo una distribución del tamaño de nanopartículas, la cual se obtuvo midiendo un promedio de 300 nanopartículas sobre las imágenes obtenidas por TEM, el cual se muestra en la Figura 2.3.31, donde el tamaño promedio de nanopartículas fue de $30\pm10.95\text{nm}$.

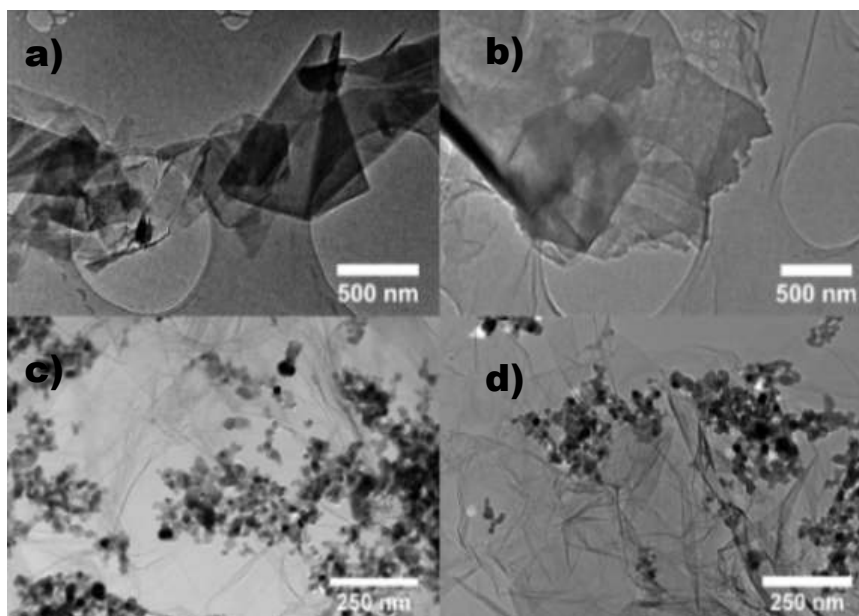


Figura 2.3.29. Imágenes HRTEM de: a,b) Grafeno oxidado expandido y c,d) Grafeno oxidado decorado con nanopartículas de TiO_2 , con una agregación en ciertas regiones de dichas nanopartículas.

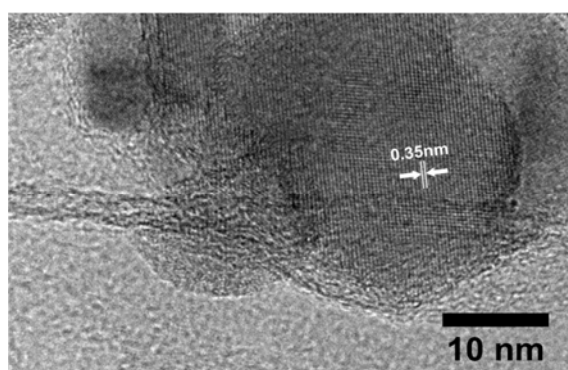


Figura 2.3.30. Imágenes HRTEM de las nanopartículas de TiO_2 sobre GOx en donde es posible observar la distancia interplanar de dichas nanopartículas, la cual es de 0.35nm correspondiente al plano (101) del TiO_2 con fase anatasa.

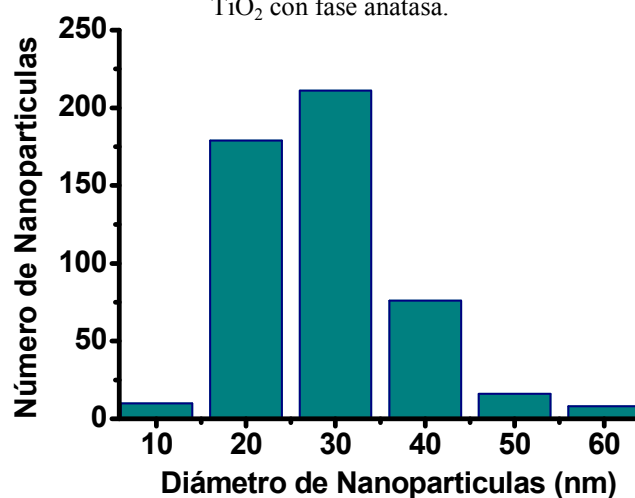


Figura 2.3.31. La distribución de tamaño de las nanopartículas de TiO_2 sobre el óxido de grafeno expandido con un tamaño promedio de $30 \pm 10.95 \text{ nm}$.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

También se realizó espectroscopia Raman (Figura 2.3.32) con la finalidad de observar si había un cambio estructural en cuanto a la calidad del grafeno después de la adhesión de nanopartículas de TiO_2 en su estructura, no obstante no se observó ningún cambio significativo.

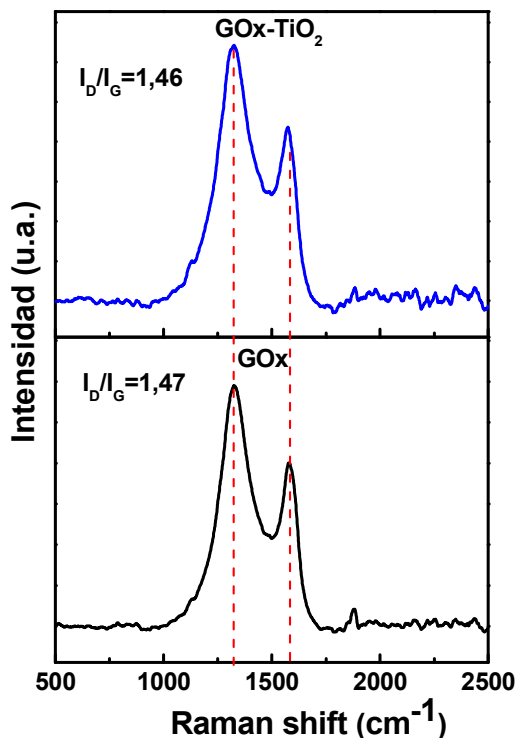


Figura 2.3.32. Espectroscopia Raman de GOx y GOx-TiO₂, en donde parece casi invariable el grado de cristalinidad entre las dos muestras.

Finalmente a fin de evaluar la cantidad promedio de nanopartículas ancladas en la superficie del GOx se analizó tanto el GOx como el material híbrido de GOx-TiO₂ por medio de análisis termogravimétrico (Figura 2.3.33), en donde se pudo observar que el porcentaje promedio de nanopartículas sobre la muestra fue de 40% aunado también a un mayor grado de estabilidad del material, el cual se presenta en la Tabla 2.2.5 que podría deberse a que las nanopartículas de TiO_2 ayudan a una mejor dispersión del grafeno oxidado y al proceso de microondas que ayuda a la subsanación de defectos estructurales en la red de las capas gráficas mediante la grafitización de estas como se observó con el anclaje de NPs de Cu con COx del presente capítulo.

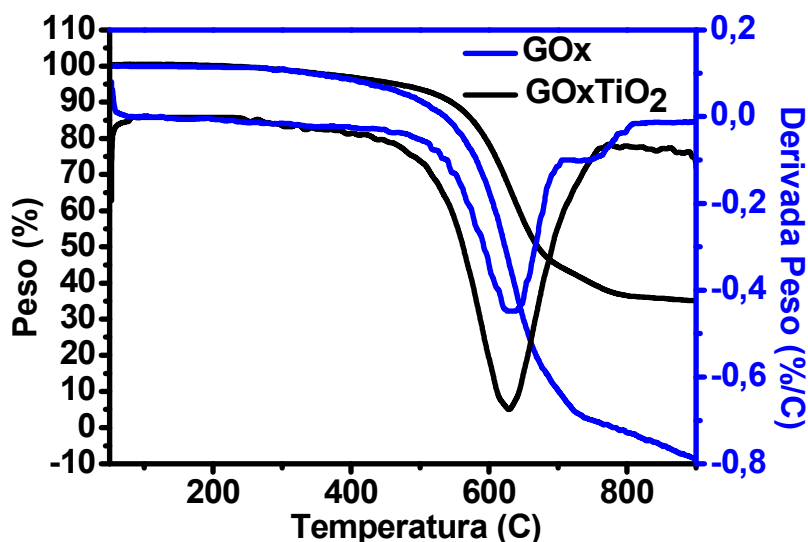


Figura 2.3.33. Análisis por TGA a partir de óxido de grafeno y óxido de grafeno decorado con nanopartículas de TiO₂ para obtener la concentración de las nanopartículas en la muestra, el cual resultó en un 40% en peso.

Muestra	Temperatura de degradación de nanomateriales de carbono (°C)
GOx	627.55
GOx-TiO ₂	631.11

Tabla 2.2.5. Máximas temperaturas de pérdida de peso para GOx y GOx-TiO₂.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un Perkin Elmer 6000STA de 50 a 900 °C, a una velocidad de 10 °C / min bajo un flujo de aire (20 ml / min).

Para la difracción de rayos X, se empleó un difractómetro Philips X'Pert, con rendijas de difracción y antipérsión de 1°, contador proporcional, con filtro de Ni y radiación K α (Cu) con una longitud de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, a un voltaje de 40 kV y una intensidad de 40 mA.

Medidas de espectroscopia Raman se llevaron a cabo en un microscopio Via Renishaw confocal basado en un espectrómetro Raman usando la excitación láser 514,5nm. Para cada muestra, diversos espectros se registraron en diferentes lugares con el fin de verificar la homogeneidad de la muestra, realizándose un promedio para su representación final de los resultados.

2.3.5 Referencias

- [1] M. E. Kozlov, R. C. Capps, W. M. Sampson, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, R. H. Baughman, «Spinning solid and hollow polymer-free carbon nanotube fibers,» *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 614-617, 2005.
- [2] F. Tasca, L. Gorton, J. B. Wagner, G. Nöll G, «Increasing Amperometric Biosensor Sensitivity by Length Fractionated Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, pp. 272-278, 2008.
- [3] K. Balasubramanian, M. Burghard , «Biosensors based on carbon nanotubes,» *Anal. Bioanal. Chem.* , vol. 385, pp. 452-468, 2006.
- [4] K. Besteman, J. O. Lee JO, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, C. Dekker, «Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors,» *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 727-730, 2003.
- [5] A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato , «Applications of carbon nanotubes in drug delivery,» *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 9, pp. 674-679, 2005.
- [6] D. P. Hashim, N. T. Narayanan, J. M. Romo-Herrera, D. A. Cullen, M. G. Hahm, P. Lezzi, J. R. Suttle, D. Kelkhoff, E. Muñoz-Sandoval, S. Ganguli, A. K. Roy, D. J. Smith, R. Vajtai, B. G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, P. M. Ajayan, «Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions,» *Scientific Reports*, vol. 2, p. 363, 2012.
- [7] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu WK, Zhu YQ, Hare JP, Kroto HW, Walton DRM, Kohler-Redlich P, Rühle M, Zhang JP, Cheetham AK. . , «Efficient route to large arrays of CNx nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 3932, 1999.
- [8] H. Jiang, D. Zhang, R. Wang, «Silicon-doped carbon nanotubes: a potential resource for the detection of chlorophenols/chlorophenoxy radicals,» *Nanotechnology*, vol. 20, p. 145501, 2009.
- [9] Y. Cao, H. Yu, J. Tan, F. Peng, H. Wang, J. Li, W. Zheng, N. B. Wong , «Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane,» *Carbon*, vol. 57, pp. 433-442, 2013.
- [10] M. Terrones, A.G. S. Filho, A. M. Rao, «Doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications in carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications,» de *Carbon Nanotubes Topics in Applied Physics*, Springer, 2008, pp. 531-566.
- [11] E. Cruz-Silva, F. Lopez-Urias, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J. C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones, «Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus- and Phosphorus-Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes,» *ACS Nano*, vol. 3, pp.

1913-1921, 2009.

- [12] Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang , «Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1096-1104, 2002.
- [13] A. B. Castle, E. Gracia-Espino, C. Nieto-Delgado, H. Terrones, M. Terrones, S. Hussain, «Hydroxyl-functionalized and n-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles preserve cellular function,» *ACS Nano* , vol. 5, pp. 2458-2466, 2011.
- [14] P. Santhosh, A. Gopalan, K. P. Lee , «Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation,» *J. Catal.* 2006; 238:177-185., vol. 238, pp. 177-185, 2006.
- [15] P. M. F. J. Costa, K. S. Coleman, M. L. H. Green, «Influence of catalyst metal particles on the hydrogen sorption of single-walled carbon nanotube materials,» *Nanotechnology*, vol. 16, nº 4, pp. 512-517, 2005.
- [16] G. Q. Zhang, X. G. Zhang, Y. G. Wang , «A new air electrode based on carbon nanotubes and Ag-MnO₂ for metal air electrochemical cells,» *Carbon*, vol. 42, p. 3097, 2004.
- [17] Z. Y. Wu, L. G. Chen, G. L. Shen, R. Q. Yu, «Platinum nanoparticle-modified carbon fiber ultramicroelectrodes for mediator-free biosensing,» *Sens. Actuators B*, vol. 119, pp. 295-301, 2006.
- [18] Q. Zhao, N. M. Buongiorno, W. Lu, J. Bernholc , «Carbon nanotube-metal cluster composites: A new road to chemical sensors?,» *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 847-851, 2005.
- [19] W. Yuan, G. Jiang, J. Che, X. Qi, R. Xu, M. W. Chang, Y. Chen, S. Y. Lim, J. Dai, M. B. Chan-Park, «Deposition of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes grafted with hyperbranched poly(amidoamine) and their antimicrobial effects,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 18754-18759, 2008.
- [20] L. Zhao, Y. Shingaya, H. Tomimoto, Q. Huang, T. J. Nakayama, «Functionalized carbon nanotubes for pH sensors based on SERS,» *Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 4759-4761, 2008.
- [21] D. J. Guo, H. L. Li , «Highly dispersed Ag nanoparticles on functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution,» *Carbon* , vol. 43, pp. 1259-1264, 2005.
- [22] E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J. J. Pireaux, E. Llobet, «Metal-decorated multi-wall carbon nanotubes for low temperature gas sensing,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8322-8327, 2007.
- [23] B. Xue, B. P. Chen, Q. Hong, J. Y. Lin, K. L. Tan, «Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes,» *J. Mater. Chem.*, vol. 11, pp. 2378-2381, 2001.
- [24] G. W. Yang, G. Y. Gao, C. Wang, C. L. Xu, H. L. Li, « Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation,» *Carbon*, vol.

46, pp. 747-752, 2008.

- [25] P. Gunawan, C. Guan, X. Song, Q. Zhang, S. S. J. Leong, C. Tang, Y. Chen, M. B. Chan-Park, M. W. Chang, K. Wang, R. I. Xu, «Hollow FiberMembrane Decorated with Ag/MWNTs: Toward Effective Water Disinfection and Biofouling Control,» *ACS Nano*, vol. 5, nº 12, pp. 10033-10040, 2011.
- [26] K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. H. Chen, I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, A. T. S. Wee, «Gold and silver coated carbon nanotubes: An improved broad-band optical limiter,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 409, pp. 85-88, 2005.
- [27] Y. C. Chen, R. J. Young, J. V. Macpherson, N. R. Wilson, «Single-Walled Carbon Nanotube Networks Decorated with Silver Nanoparticles: A Novel Graded SERS Substrate,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 16167-16173, 2007.
- [28] A. L. Elías, J. C. Carrero-Sánchez, H. Terrones, M. Endo, J. P. Laclette, M. Terrones, «Viability Studies of Pure Carbon- and Nitrogen-Doped Nanotubes with *Entamoeba histolytica*: From Amoebicidal to Biocompatible Structures,» *Small*, vol. 3, pp. 1723-1729, 2007.
- [29] J. C. Carrero-Sánchez, A. L. Elías, R. Mancilla, G. Arreguín, H. Terrones, J. P. Laclette, M. Terrones, «Biocompatibility and Toxicological Studies of Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen,» *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 1609-1616, 2006.
- [30] N. W. S. Kam, T. C. Jessop, P. A. Wender, H. J. Dai, «Nanotube molecular transporters: Internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 6850-6851, 2004.
- [31] X. Hu, T. Wang, X. Qu, S. Dong, «In situ synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube/Au nanoparticle composite materials,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 853-857, 2006.
- [32] F. Gu, C. Z. Li, S. F. Wang, «Solution-chemical synthesis of carbon nanotube/ZnS nanoparticlecore/shell heterostructures,» *Inorg. Chem.*, vol. 46, pp. 5343-5348, 2007.
- [33] K. Y. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, «Selective Attachment of Gold Nanoparticles to Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 275-277, 2003.
- [34] E. Gracia-Espino, G. Hu, A. Shchukarev, T. Wagberg, «Understanding the Interface of Six-Shell Cuboctahedral and Icosahedral Palladium Clusters on Reduced Graphene Oxide: Experimental and Theoretical Study,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 6626-6633, 2014.
- [35] S. Park, H. R. Kim, J. Kim, C. Jung, C. K. Rhee, K. Kwon, Y. Kim, «Assembly of strands of multiwall carbon nanotubes and gold nanoparticles using alkanedithiols,» *Carbon*, vol. 49, nº 2, pp. 487-494, 2011.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

- [36] Y. -T. Kim, T. Mitani, «Surface thiolation of carbón nanotubes as supports: A promising route for the high dispersión on Pt nanoparticles for electrocatalysts,» *J. Catal.*, vol. 238, pp. 394-401, 2006.
- [37] M. Shim, N. Wong, K. Shi, R. J. Chen, Y. Li, H. Dai, «Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition,» *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 285-288, 2002.
- [38] A. Star, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner, «Electronic detection of specific protein binding using nanotube FET devices,» *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 459-463, 2003.
- [39] J. R. Knowles, «The mechanism of biotin-dependent enzymes,» *Annu.Rev. Biochem.*, vol. 58, pp. 195-221, 1989.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [41] W. Kohn, L. J. Sham , «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [42] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, «The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation,» *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2745-2779, 2002.
- [43] N. Troullier, J. L. Martins, «Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,» *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993-2006, 1991.
- [44] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho , «Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations,» *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 235111-1 – 235111-9, 2001.
- [45] S. Nose, «A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods,» *J. of Chem. Phys.*, vol. 81, nº 1, pp. 511-519, 1984.
- [46] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, «Evidence for Charge Transfer in Doped Carbon Nanotube Bundles from Raman Scattering,» *Nature*, vol. 388, pp. 257-259, 1997.
- [47] M. J. Assael, I. Metaxa, J. Arvanitidis, D. Christofilos, C. Lioutas, «Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 26, p. 647, 2005.
- [48] O. Martin, H. R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente, M. Terrones, T. Blanco, J. Baselga, «An efficient method for the carboxylation of few-wall carbon nanotubes with little damage to their sidewalls,» *Mat. Chem. Phys.*, vol. 140, pp. 499-507, 2013.
- [49] E. Gracia-Espino, F. López-Urías, H. Terrones, M. Terrones, «Doping (10, 0)-Semiconductor Nanotubes with Nitrogen and Vacancy Defects,» *Mater. Express*, vol. 1,

pp. 127-135, 2011.

- [50] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, J. M. Romo-Herrera, A. G. Rodríguez, H. Navarro, M. A. Vidal, H. Terrones, M. Terrones, «Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations,» *Chem. Phys. Lett.*, Vols. %1 de %21-3, pp. 55-56, 2008.
- [51] Z. Wang, H. Liu, L. Chen, L. Chou, X. Wang, «Green and facile synthesis of carbon nanotube supported Pd nanoparticle catalysts and their application in the hydrogenation of nitrobenzene,» *J. Mat. Res.*, vol. 28, nº 10, pp. 1326-1333, 2013.
- [52] T. Sun, Z. Zhang, J. Xiao, C. Chen, F. Xiao, S. Wang, Y. Liu, «Facile and green synthesis of palladium nanoparticles-graphene-carbon nanotube material with high catalytic activity,» *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2527, 2013.
- [53] H. Li, L. Han, J. Cooper-White, I. Kim , «Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol,» *Green Chem.*, vol. 14, pp. 586-591, 2012.
- [54] C. T. Hsieh, Y. S. Chang, K. M. Yin, «Pt-Sn Nanoparticles decorated carbon nanotubes as electrocatalysts with enhanced catalytic activity,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 15478-15486, 2013.
- [55] C. T. Hsieh, W. Y. Chen, I. L. Chen, A. K. Roy, «Deposition and activity stability of Pt-Co catalysts on carbon nanotube-based electrodes prepared by microwave-assisted synthesis,» *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 94-102, 2012.
- [56] H. He, C. Gao, «Synthesis of Fe₃O₄/Pt Nanoparticles decorated carbon nanotubes and their use as magnetically recyclable catalysts,» *J. Nanomater.*, vol. 13, nº 12-13, pp. 1-10, 2011.
- [57] H. Li, J. J. Cooper-White, «Hyperbranched polymer mediated fabrication of water soluble carbon nanotube-metal nanoparticle hybrids,» *Nanoscale*, vol. 5, pp. 2915-2920, 2013.
- [58] M. Scarselli, C. Scilletta, F. Tombolini, P. Castrucci, M. Diociaiuti, S. Casciardi, E. Gatto, M. Venanzi, M. D. Crescenzi, «Multiwall carbon nanotubes decorated with copper nanoparticles: effect on the photocurrent response,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 5860-5864, 2009.
- [59] X. Liao, S. Lu, S. Huang, «Preparation of copper/carbon sphere composites with excellent electrocatalytic activity toward glucose,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 11274-11280, 2012.
- [60] K. B. Male, S. Hrapovic, Y. Liu, D. Wang, J. H. T. Luong, «Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 516, pp. 35-41, 2004.

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

- [61] A. Pop, F. Manea, C. Orha, S. Motoc, E. Ilinoiu, N. Vaszilcsin, J. Schoonman, «Copper-decorated carbon nanotubes-based composite electrodes for nonenzymatic detection of glucose,» *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, nº 1, p. 266, 2012.
- [62] J. Pauwels, A. Van Schepdael, «Carbon nanotubes in capillary electrophoresis, capillary electrochromatography and microchip electrophoresis,» *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 10, nº 3, pp. 785-801, 2012.
- [63] Z. Wang, J. Xia, X. Qiang, Y. Xia, G. Shi, F. Zhang, G. Han, L. Xia, J. Tang, «Polymer-assisted in situ growth of copper nanoparticles on graphene surface for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 6941-6950, 2013.
- [64] N. Leelaviwat, S. Monchayapisut, C. Poonjarernsilp, K. Faungnawakij, K. S. Kim, T. Charinpanitkul, «Microwave-induced fabrication of copper nanoparticle/carbon nanotubes hybrid material,» *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, pp. 1575-1579, 2012.
- [65] E. Vazquez, M. Prato, «Carbon Nanotubes and Microwaves: Interactions, Responses, and Applications,» *ACS Nano.*, vol. 3, nº 12, pp. 3819-3824, 2009.
- [66] T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye, J. M. Tour, «Nanotubes in microwave fields: light emission, intense heat, outgassing, and reconstruction,» *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 3969-3970, 2003.
- [67] X. Wang, F. Zhang, B. Xia, X. Zhu, J. Chen, S. Qiu, P. Zhang, J. Li, «Controlled modification of multi-walled carbon nanotubes with CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles,» *Solid State Sci.*, vol. 11, pp. 655-659, 2009.
- [68] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, «Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 46, pp. 833-840, 2008.
- [69] A. La Torre, G. A. Rance, J. El Harfi, J. Li, D. J. Irvine, P. D. Brown, A. N. Khlobystov, «Transport and encapsulation of gold nanoparticles in carbon nanotubes,» *Nanoscale*, vol. 2, pp. 1006-1010, 2010.
- [70] A. C. Dillon, M. Yudasaka, M. S. Dresselhaus, «Employing Raman spectroscopy to qualitatively evaluate the purity of carbon single-wall nanotube materials,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, nº 7, pp. 691-703, 2004.
- [71] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, «Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy,» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, pp. 728-736, 2007.
- [72] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hura, «Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling,» *Nature*, vol. 362, pp. 522-524, 1993.
- [73] M. A. El-Sayed, «Some Interesting properties of metals confined in time and nanometer

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

space of different shapes,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 257-264, 2001.

- [74] J. Zhang, J. Du, B. Han, Z. Liu, T. Jiang, and Z. Zhang, «Sonochemical formation of single-crystalline gold nanobelts,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, pp. 1116-1119, 2006.
- [75] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, «Seed-mediated growth approach for gold nanoparticles using a surfactant template,» *Adv. Mater.*, vol. 12, p. 1389, 2001.
- [76] Z. Wang, J. Zhang, J. M. Ekman, P. J. A. Kenis, Y. Lu, «Control of Gold and Functional Gold Nanoflowers,» *Nano Letters*, vol. 10, p. 1886, 2010.
- [77] T. Huang, F. Meng, Q. Li, «Controlled Synthesis of Dendritic Gold Nanostructures Assisted by Supramolecular Complexes of Surfactant with Cyclodextrin,» *Langmuir*, vol. 26, nº 10, pp. 7582-7589, 2010.
- [78] C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, «Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders,» *J. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 7497-7499, 1992.
- [79] S. S. Chang, C. W. Shih, C. D. Chen, W. C. Lai, C. R. C. Wang, «The shape transition of gold nanorods,» *Langmuir*, vol. 15, pp. 701-709, 1999.
- [80] Maneet Lal, S. K. Singhal, Indu Sharma, R. B. Mathur, «An alternative improved method for the homogeneous dispersion of CNTs in Cu matrix for the fabrication of Cu/CNTs composites,» *Appl. Nanosci.*, vol. 3, pp. 29-35, 2012.
- [81] J. Xiao, L. Qi, «Surfactant -assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals,» *Nanoscale*, vol. 3, pp. 1383-1396, 2011.
- [82] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, «Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids,» *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, nº 47, pp. 22192-22200, 2005.
- [83] A. Halder, N. Ravishankar, «Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment,» *Advanced Materials*, vol. 19, nº 14, pp. 1854-1858, 2007.
- [84] L. Huang, Z. R. Guo, M. Wang, N. Gu, «Facile Synthesis of Gold Nanoplates by Citrate Reduction of AuCl₄⁻ at Room Temperature,» *Chinese Chemical Letters*, vol. 17, pp. 1405-1408, 2006.
- [85] A. Fujishima, K. Honda, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,» *Nature*, vol. 238, nº 7, pp. 37-38, 1972.
- [86] X. B. Chen, S. S. Mao, «Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications,» *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891-2959, 2007.
- [87] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, «TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena,»

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

Surface Science Reports, vol. 63, nº 12, p. 515–582, 2008.

- [88] P. V. Kamat, «Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, nº 7, pp. 2834-2860, 2007.
- [89] Z. Yin, S. Sun, T. Salim, S. Wu, X. Huang, Q. Él, YM Lam, H. Zhang, «Mechanical and corrosion resistance properties of TiO₂ nanoparticles reinforced Ni coating by electrodeposition,» *ACS Nano*, vol. 4, p. 5263, 2010.
- [90] J. H. Pan, G. Han, R. Zhou, X. S. Zhao, «Hierarchical Ndoped TiO₂ hollow microspheres consisting of nanothorns with exposed anatase {001} facets,» *Chemical Communications*, vol. 47, nº 24, p. 6942–6944, 2011.
- [91] T. N. Lambert, C. A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N. S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T.J. Boyle, D. R. Wheeler, D. L. Huber, «Synthesis and Characterization of Titania--Graphene Nanocomposites,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 19812-19823, 2009.
- [92] H. Zhang, X. J. Lv, Y. M. Li, Y. Wang, J. H. Li, «P25-graphene composite as a high performance photocatalyst,» *ACS Nano*, vol. 4, pp. 380-386, 2010.
- [93] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay, J. Liu, «Self-assembled TiO₂–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion,» *ACS nano*, vol. 3, nº 4, pp. 907-914, 2009.
- [94] Y. H. Zhang, Z. R. Tang, X. Z. Fu, Y. J. Xu, «TiO₂–Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂–Graphene Truly Different from Other TiO₂–Carbon Composite Materials?,» *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7303-7314, 2010.
- [95] Y. Liang, H. Wang, H. S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, «TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials,» *Nano Res*, vol. 3, pp. 701-705, 2010.
- [96] N. L. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. S. Chen, L. Jiang, «Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells,» *ACS Nano*, vol. 4, pp. 887-894, 2010.
- [97] I. V. Lightcap, T. H. Kosel, P. V. Kamat, «Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a 2-Dimensional Catalyst Mat. Storing and Shuttling Electrons with Reduced Graphene Oxide,» *Nano Lett.*, vol. 10, p. 577–583, 2010.
- [98] D. Chen, H. Zhang, Y. Liu, J. Li, «Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 1362-1387, 2013.
- [99] P. Dong, Y. Wang, L. Guo, B. Liu, S. Xin, J. Zhang, Y. Shi, W. Zeng, S. Yin, «A facile one-step solvothermal synthesis of graphene/rod-shaped TiO₂ nanocomposite and its improved

Capítulo 2.3. Funcionalización y anclaje de nanopartículas a nanomateriales de carbono

photocatalytic activity,» *Nanoscale*, vol. 4, p. 4641–4649, 2012.

- [100] M. Shi, J. Shen, H. Ma, Z. Li, X. Lu, N. Li, M. Ye, «Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties,» *Coll. Surf. A*, vol. 405, pp. 30-37, 2012.
- [101] Y. Zhang, J. Xu, Z. Sun, C. Li, C. Pan, «Preparation of graphene and TiO₂ layer by layer composite with highly photocatalytic efficiency,» *Progr. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, p. 467–471, 2011.
- [102] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, «Graphene-based semiconductor photocatalysts,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 782–796, 2012.
- [103] X. Y. Zhang, H. P. Li, X. L. Cui, Y. H. Lin, «Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 2801–2806, 2010.
- [104] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, «TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide,» *ACS Nano*, vol. 2, p. 1487–1491, 2008.
- [105] B. C. Brodie, «On the Atomic Weight of Graphite,» *Philos. Trans. R. Soc. Londres*, vol. 149, pp. 249-259, 1859.

2.4.1 CNx funcionalizados con biotina para su uso en matriz epóxica

En este apartado, se expondrá los resultados obtenidos de la funcionalización de CNx con biotina, la cual debido a sus grupo amino NH_2 se quiso observar su comportamiento ante la resina epoxica RTM6, debido a su alta afinidad ante ese grupo; es importante mencionar la importancia de biomoléculas para interacciones con resinas y a su vez el uso de nanotubos dopados para dicha interacción, en donde se han reportado pocos trabajos al respecto, razón importante de este apartado. La RTM6 es conocida por su uso en la industria aeronáutica, no obstante antes de iniciar este apartado primero se dará un resumen acerca de las resinas epóxicas con principal énfasis en la RTM6 [1].

Las resinas epoxi han atraído mucha atención, es uno de los polímeros termoestables de alto rendimiento ampliamente usados como adhesivos estructurales, laminación, revestimiento, aplicaciones de fundición y en los materiales compuestos como matriz, debido a sus buenas cualidades y coste reducido, presenta excelentes propiedades, por ejemplo, alto módulo, posibilidad de módulo de elasticidad, baja contracción de curación, tenacidad, buena resistencia química y a la corrosión junto con su comportamiento estable a temperaturas relativamente elevadas [1].

Además, las resinas epoxi se pueden curar usando diferentes gamas de productos químicos [2] y de condiciones de curado [3], se caracterizan por la presencia de grupos epóxido antes del curado, y por contener grupos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos que a su vez pueden reaccionar con aminas, fenoles, mercaptanos, isocianatos, anhídridos o ácidos. Tradicionalmente, las resinas epoxi se curan por reacción con aminas o anhídridos; estos materiales se conocen como "endurecedores" [4].

Otra de sus grandes ventajas es que una resina epoxi no tiene como subproductos sustancias volátiles, además de un control dimensional del producto final y una menor acumulación de tensiones durante el proceso de fabricación [5].

Debido a todas las propiedades de las resinas epóxicas se han centrado su uso en diversas aplicaciones como en adhesivos, sistemas de aislamiento, edificación, sistemas de protección anti-corrosión, encapsulados eléctricos, etc [1].

Dentro de las resinas epóxicas, podemos encontrar la RTM6, la cual tiene un mayor número de puntos de reticulación por grupo epoxi, debido a esto es principalmente usada en la industria aeroespacial y será base del presente apartado [5].

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

HexFlow® RTM6 es proporcionada por la empresa Hexcel, perteneciente a la gamma “HexFlow® InfusionResins”. Es una resina monocomponente ya desgasificada premezclada (-60 °C- 180 °C), especialmente desarrollado para cumplir los requisitos de la industria aeroespacial y el espacio en los procesos de moldeo por transferencia de resina (RTM) avanzada. A temperatura ambiente, tiene un aspecto de caramelo líquido, pero su viscosidad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura de la resina. Según el fabricante, la vida útil de esta resina a 23 °C es de al menos 15 días, mientras que a -18 °C es de aproximadamente 9 meses [4], un resumen de sus propiedades se presenta en la Tabla 2.4.1. Sin embargo, tienen la desventaja de que posee una viscosidad más elevada antes del curado y son más caras, lo que dificulta la viabilidad y el proceso de fabricación [1].

Resina Epóxica RTM6	
T _{g0}	-11°C
T _g	190°C
Densidad resina sin curar (g/cm ³)	1.11 a 25°C
Densidad resina curada (g/cm ³)	1.14 a 25°C

Tabla 2.4.1. Propiedades de la resina epóxica monocomponente.

En figura 2.4.1 se reportan la molécula de la que se deriva la RTM6: carbono glicidilo diamino-difenil-metano (TGDDM) y la sulfona molécula-diamino-difenil (DDS), como agente reticulante [6].

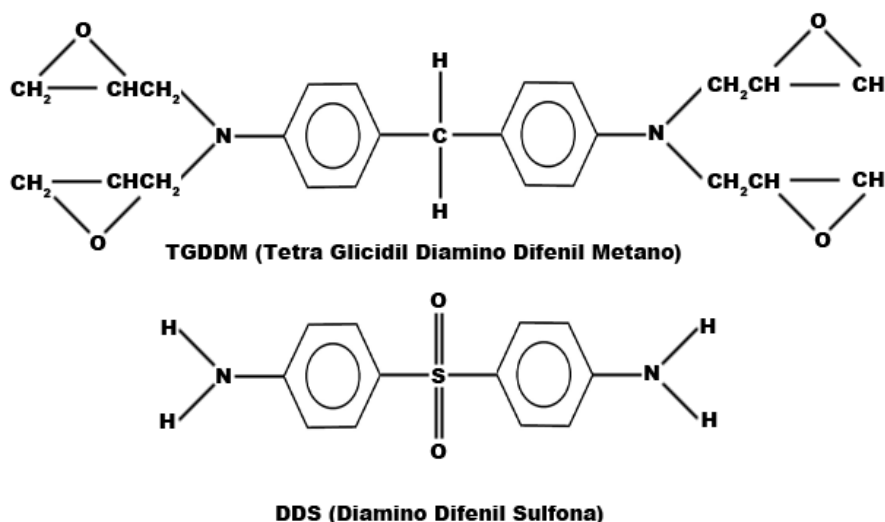


Figura 2.4.1. Representación esquemática de las estructuras de la TGDDM y DDS.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Matriz de epoxi nanocompuestos podría ser la solución ideal para una nueva generación de materiales compuestos: a nivel mesoscópico, por ejemplo, para atenuar el desajuste de coeficiente de expansión térmica entre el refuerzo y el sistema de matriz o para mejorar la propiedad basada en la matriz; mientras que a nivel macro para reducir el desarrollo de tensiones residuales debido diferentes variaciones de volumen entre los materiales de herramientas y elemento compuesto. El proceso de dispersión de nanotubos de carbono representa un fenómeno muy complejo debido a su tendencia natural a agrupar juntas debido a interacciones de van der Waals [1].

Sistemas de CNT / epoxi termoestables han sido el objeto de varios estudios para investigar las características distintas de curado, por ejemplo, las propiedades reológicas y mecánicas. El tratamiento superficial o funcionalización de los nanotubos de carbono aumenta en gran medida el rendimiento de los nanocompuestos preparados.

Por todo lo anterior, se ha considerado su uso en matriz con nanorefuerzos [7], siendo los nanotubos de carbono uno de los más usados. Nanotubos de carbono pueden ser usados como refuerzo de matrices epóxicas [8], varias investigaciones se han realizado al respecto como la influencia de los efectos del curado de los nanotubos de carbono en nanocompuestos epóxicos [9], en donde se examina la interrelación entre los nanotubos de carbono (CNT) modificados superficialmente (carboxilados y fluorados) a fin de mejorar su dispersión [10] en donde se pueden mejorar los módulos de cizallamiento en el estado vítreo indicando una mayor interacción nanotubos fluorados y el polímero.

En general la incorporación de MWNT en una matriz epoxi resulta generalmente en un aumento en el módulo de Young y en la resistencia a la fluencia [11], aumento de la rigidez, resistencia, y tenacidad [12, 13], al igual que añadir MWNTs en resinas fenólicas [14] y en poliestireno [15]. Sin embargo, en materiales compuestos de polietileno, observaron una disminución en la resistencia a la tracción y alargamiento a la ruptura con la adición de MWNTs sugieren pobres interacciones interfaciales entre MWNTs y la matriz polimérica [16].

El grado de rendimiento de los sistemas epoxi /CNT depende en gran medida del estado de dispersión de los nanotubos en la matriz epoxi incluso al usaro no un disolvente [17]. Estos tipos de enfoques se han aplicado con éxito para la síntesis de matrices epoxi en el que los nanotubos se integraron en la estructura del sistema epoxi a través de los grupos funcionales amino de su pared lateral [18, 19].

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Todas estas mejoras también dependen del diámetro de los nanotubos, su relación de aspecto, alineación, dispersión e interacción interfacial con la matriz [20], y la técnica de dispersión entre nanotubos y matrices epoxicas, ejemplo de esto es la energía de sonicación usado como método de dispersión [21].

Para nanocompuestos epoxi, también se ha reportado la reaglomeración de CNT después de la reacción de curado. Por lo tanto, el rendimiento final de epoxi y / o otras resinas termoestables que contiene nanotubos de carbono no tratados depende intensamente sobre el estado de dispersión.

Otro esquema para resolver una mala dispersión de nanotubos de carbono en epoxi es su funcionalización química de los nanotubos de carbono. Hasta ahora, una gran variedad de estrategias se han desarrollado para la funcionalización de los nanotubos de carbono [22], ejemplo de esto son los MWNT / epoxi con un aumento en su Tg cuando contiene nanotubos funcionalizados con grupos amino [23], estudios comparativos entre nanotubos funcionalizados covalentemente y no covalentemente han sido realizados [24], al igual que los nanotubos químicamente funcionalizados con aminas aromáticas para investigar el comportamiento de curado, propiedades mecánicas, estabilidad térmica, y la morfología de la fractura de los materiales [25] o inclusive estudios acerca de la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos epoxi usando nanotubos funcionalizados a través de plasma [26].

Un estudio detallado en la literatura se enfocó en el efecto de la modificación de la superficie en estado de dispersión de nanotubos de carbono en disolventes y polímeros ha sido resumidos por Kim et al. [27].

Por otra parte, también es importante considerar la estructura de los nanotubos, es decir, su largo y ancho ya que son parámetros importantes que proporcionarán diferentes propiedades en el nanocompuesto polimérico, ejemplo de esto es el estudio comparativo realizado por Park et al. con resinas epoxicas [28], donde el empleo de MWCNTs largos resultó en mayores conductividades eléctricas y térmicas, especialmente cuando se encontraban los nanotubos alineados.

2.4.1.1 Método Experimental

Materiales

Para este caso, se usaron los nanotubos previamente sintetizados por CVD pero en este caso se escogieron los CNx (ver 2.1.1). En cuanto a la funcionalización de nanotubos de carbono con grupos oxígeno, se usaron los CNx tratados con ácido (ver 2.2.2), esto se realizó con la finalidad de observar su respuesta en cuanto a dispersión con la resina epoxi como la RTM6, cabe mencionar que aquí se usaron los CNx debido a su gran afinidad ante la biotina (la cual contiene grupos NH_2 afines a la RTM6) como una manera de mejorar su anclaje y a su vez su capacidad para su decoración con NPs de Ag, esto era de esperar debido a su alta reactividad por su dopaje con Nitrógeno, en cuestión de la funcionalización de biotina y su anclaje con nanopartículas de Ag (ver 2.3.1).

Preparación de Nanocompuestos Poliméricos

En cuanto a la preparación de los diferentes nanocompuestos poliméricos, primero se procedió a calentar la RTM6 a 80°C que sería la matriz polimérica con la finalidad de hacerla menos viscosa, una vez en estado líquido se procedió a realizar 3 diferentes tipos de concentraciones (0.1%, 0.5%, 1%) usando diferentes nanotubos como nanorefuerzos, los cuales fueron: CNx, CNx tratados en ácido (CNxTA), CNx biotinilizados (CNxBio), CNx tratados en ácido biotinilizados (CNxTABio), CNx biotinilizados decorados con nanopartículas de plata (CNxBioAg) y finalmente, CNx tratados en ácido biotinilizados decorados con nanopartículas de plata (CNxTABioAg).

Para esta parte se empleó la calandra como medio de dispersión de nanotubos y la RTM6 a fin de producir altos esfuerzos de cizalla en el material a fin de lograr una mejor dispersión, para esto se usó una separación de 60um entre rodillos a una velocidad de 250rpm y una fuerza de cizalla 0.3N/m, realizándose lo anterior en 3 ciclos.

Una vez obtenidas las mezclas se colocaron en vacío por un tiempo de 24 horas con el fin de degasificar el material y posteriormente esta mezcla se vierte en un mole y con la ayuda de una prensa hidráulica de platos calientes que se comprime a una temperatura de 160°C bajo una presión de 24kN, pos curándose finalmente el material obtenido en esta etapa por 2 horas a una temperatura de 180°C .

2.4.1.2 Caracterización

Las muestras fueron caracterizadas usando microscopía electrónica de barrido (SEM, S-4500) a fin de evaluar la homogeneidad de composición y la morfología de los nanocompuestos, para evaluar la temperatura de transición vítrea de las muestras se midió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, Mettler Toledo 822 equipado con un depósito de nitrógeno líquido) a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Mientras que para la caracterización mecánica se realizó con un analizador térmico mecánico dinámico (DMTA, Q800 de TA Instruments) a 1 Hz. El equipo que utiliza para realizar el ensayo de tracción es Autograph AG-I, de la marca “Shimadzu” equipada con una célula de carga de 1 kN.

Para ver la morfología de la muestra se realizó microscopía electrónica SEM sobre las diferentes muestras de nanocompositos poliméricos, en donde las muestras fueron expuestas a nitrógeno líquido y luego fueron impactadas con un martillo realizándose el análisis SEM posteriormente sobre el canto de esas muestras, es decir sobre su fractura.

En cuanto a esta caracterización se muestran micrografías para los diferentes tipos de nanorefuerzos y sus diferentes concentraciones de los nanocompuestos. En primer caso (Figura 2.4.2) se presentan las imágenes correspondientes a la resina sin nanorefuerzos (RTM6), en donde es posible observar por microscopía electrónica de barrido que presenta una superficie de fractura plana con la propagación de grietas sin obstáculos, con algunos surcos y lomas en su superficie pero en si, con una tendencia homogénea de esta. La morfología observada es indicativa de una fractura frágil [29] y es típico de los sistemas termoestables [30].

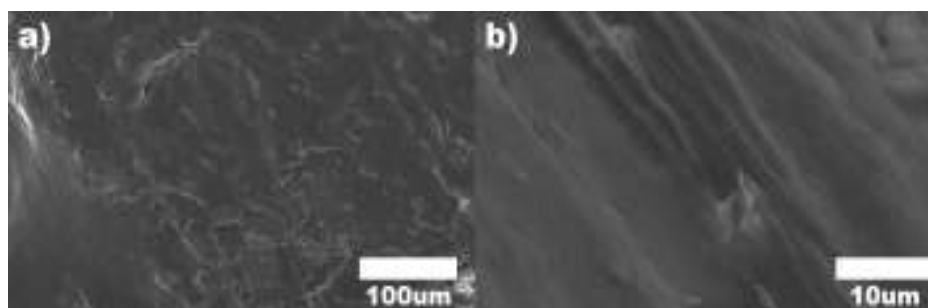


Figura 2.4.2. Imágenes SEM de la Resina RTM6 sin nanorefuerzos, usada como control para los posteriores métodos de caracterización

Posteriormente, en la Figura 2.4.3, se muestran las imágenes SEM correspondientes a los nanotubos CNx y CNx biotinilizados a diferentes concentraciones, en donde para

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

este tipo de muestras, generalmente se observa que para concentraciones del 0.1% en peso de nanotubos de carbono presentan un comportamiento similar nuevamente a un termoestable con fractura frágil, indicando sólo poca deformación plástica [31], parecido a la resina sola sin nanorefuerzos, aunque si se observa un incremento en la concentración de los nanotubos en la resina epóxica es posible observar una mayor rugosidad de la superficie de fractura, lo que implica la presencia de cierto comportamiento dúctil, esto significa que la matriz se convirtió en menos frágil en comparación con epoxi sin modificar debido a una disminución en la densidad de reticulación [32], sin embargo dicho cambio permanece inalterable en la concentración del 1% de nanotubos para ambos casos (CNx y CNxBio), lo que indica que el límite de percolación es de alrededor del 0.5% para estos tipos de nanotubos, es importante mencionar que para los CNx se observan regiones con un mayor contraste, lo que puede estar relacionado con la falta de homogeneidad y dispersión de los nanotubos sobre la muestra.

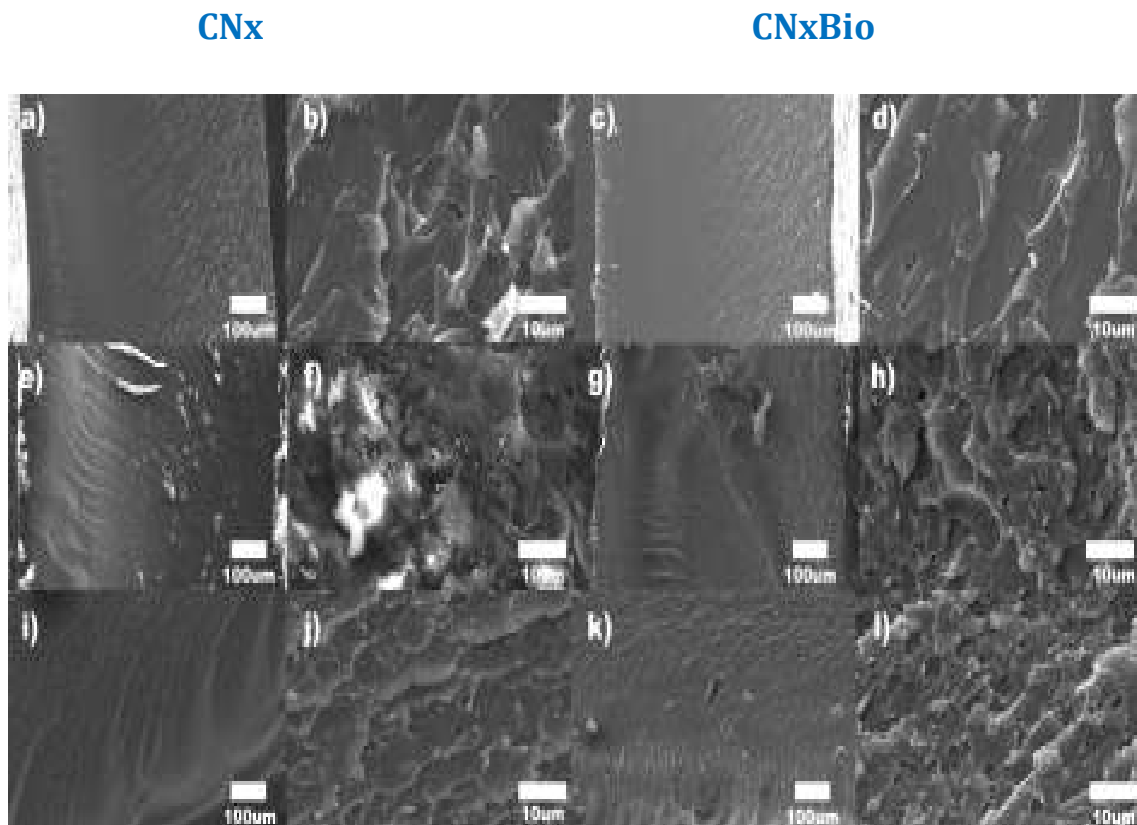


Figura 2.4.3. Imágenes SEM de la Resina RTM6 con nanorefuerzos de CNx y CNx biotinizados (CNxBio). RTM6 con: a, b) CNx (0.1%); c, d) CNxBio (0.1%); e, f) CNx (0.5%); g, h) CNxBio (0.5%); i, j) CNx (1.0%); k, l) CNxBio (1.0%).

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

En cuanto a los nanotubos con tratamiento ácido biotinilizados y sin biotinilizar (Figura 2.4.4), se observó que a un 0.1% sigue la misma tendencia en cuanto al comportamiento como la resina epóxica sin carga, lo que nuevamente ocasionaría un comportamiento frágil sobre estas muestras, no obstante cabe mencionar que con los CNx tratados en ácido biotinilizados se observan algunos pequeños huecos debidos a la posible presencia de burbujas durante el curado. En este caso a 0.5% de concentración en ambas muestras tiende a haber otra vez una superficie típica de un material más dúctil, el cual tiende a desaparecer a concentraciones de 1% en peso en donde se observa un material mayoritariamente frágil; esto podría ser debido a la menor longitud de los nanotubos, ya que el tratamiento ácido conlleva a ese deterioro en las paredes y en su longitud, lo cual conllevaría a peores propiedades mecánicas y eléctricas, como se verá más adelante.

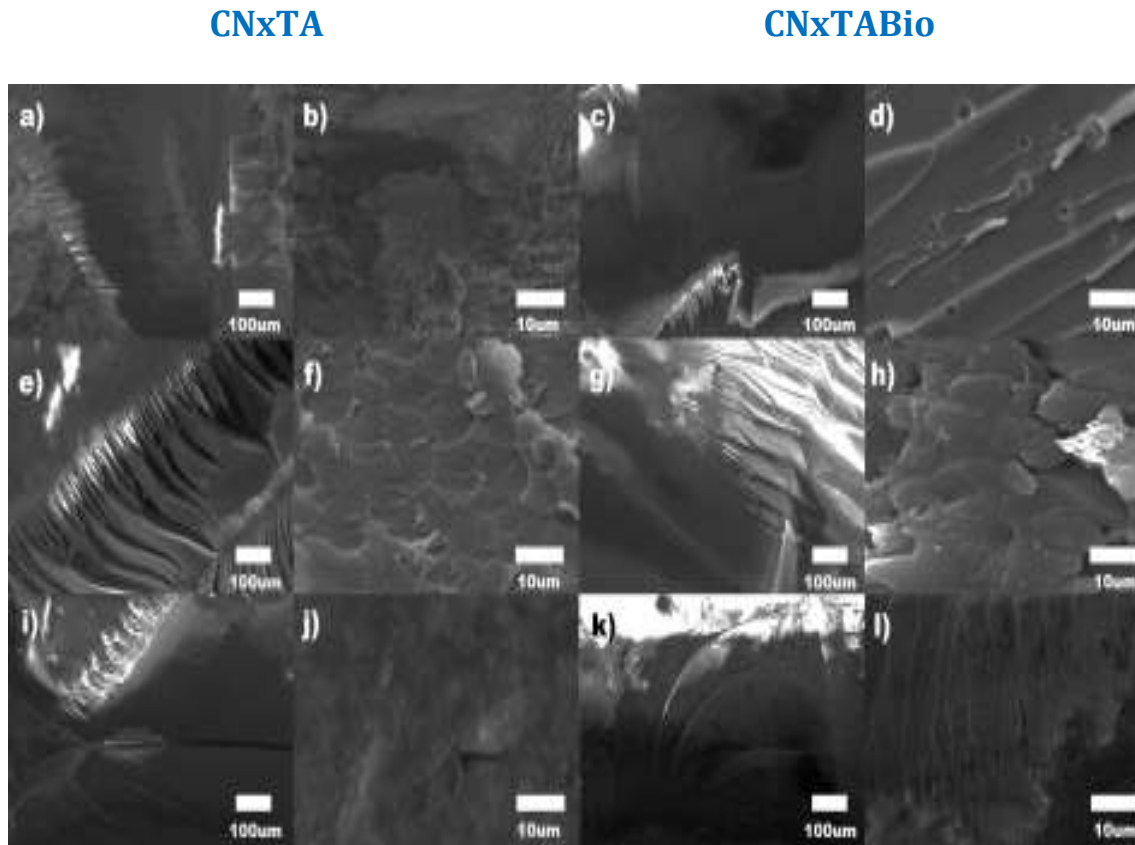


Figura 2.4.4. Imágenes SEM de la Resina RTM6 con nanoreforzos de CNx tratados en ácido (CNxTA) y CNx tratados en ácido biotinilizados (CNxTABio). RTM6 con: a, b) CNxTA (0.1%); c, d) CNxTABio (0.1%); e, f) CNxTA (0.5%); g, h) CNxTABio (0.5%); i, j) CNxTA (1.0%); k, l) CNxTABio (1.0%).

Finalmente, a continuación se presentan las imágenes correspondientes a los nanotubos decorados con nanopartículas de plata, denominados como CNx

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

biotinilizados con nanopartículas de plata (CNxBioAg) y CNx tratados en ácido biotinilizados y decorados con nanopartículas de plata (CNxTABioAg), no obstante aquí se realizaron tan solo las concentraciones de los extremos es decir, a 0.1% y 0.5% en peso, esto se realizó ya que en los casos anteriores el porcentaje de percolación se situó alrededor del 0.5%, razón por la cual solo se realizaron dichas muestras.

En la Figura 2.4.5, se presentan las imágenes correspondientes a estas dos muestras, en donde para la concentración de 0.1% se muestra un comportamiento frágil de los materiales a diferencia de los casos anteriores, en donde a 0.1% se presentaba un comportamiento muy similar al de la resina sin nanorefuerzos, esto puede hacerse más evidente en la Figura 2.4.5d. Sin embargo, cuando se aumenta a un 0.5% la carga del nanorefuerzo en el caso de CNx biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag, se observan ciertas manchas oscuras las cuales pueden ser debidas al agregado de nanotubos entre sí, para el caso de CNxTABioAg a 0.1% se presenta un comportamiento ductal el cual cambia para la concentración de 0,5% muy diferente con tendencia a tener una fractura frágil, esto posiblemente a una dispersión mayoritaria de nanotubos con tratamiento ácido.

En sí, se cree que las nanopartículas tienen un efecto en la dispersión de los nanotubos en la resina epóxica mejorando dicha interacción, ya que podrían a su vez ayudar a repeler las fuerzas de Van Der Waals que intervienen en su aglomeración [33].

Cabe mencionarse que para buscar imágenes de nanotubos sobre la matriz rtm6 fue muy difícil encontrar nanotubos sobre su superficie, lo que pudiera ser debida a esa dispersión aunada a la disminución de longitud de estos nanotubos donde es difícilmente encontrarse los unos a los otros; dicho comportamiento haría decaer las propiedades eléctricas de las diferentes muestras.

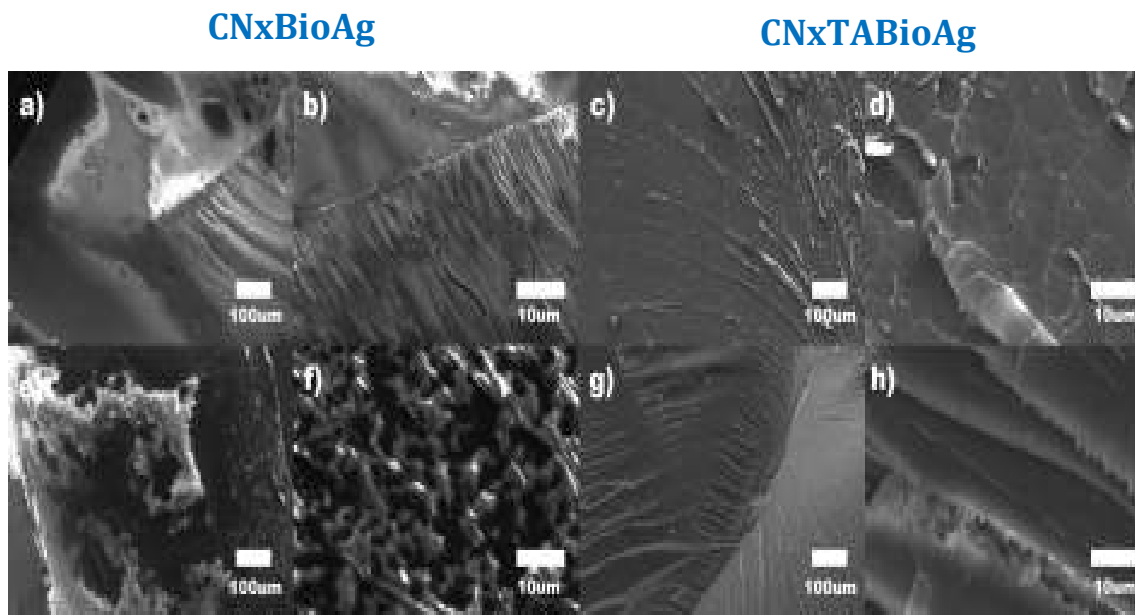


Figura 2.4.5. Imágenes SEM de la Resina RTM6 con nanoreforzos de CNx biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag (CNxBioAG) y CNx tratados en ácido biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag (CNxTABioAg). RTM6 con: a, b) CNxBioAg (0.1%); c, d) CNxTABioAg (0.1%); e, f) CNxBioAg(0.5%); g, h) CNxTABioAg (0.5%).

Cuando se utilizaron los CNx biofuncionalizadas, los grandes agregados desaparecieron y era difícil de detectar grupos de CNx, existiendo una dispersión bastante uniforme de los nanotubos y sus agregados correspondientes para ambos casos pueden atribuirse a la eficacia del procedimiento de funcionalización de los nanotubos en el nanocompuesto combinando con la calandra como método de dispersión y a su vez con el decorado de nanopartículas. Comparando la dispersión de nanocompuestos sugiere que la presencia de biotina sobre la superficie de los nanotubos en la interfaz nanotubo-matriz impidió su re-agregación de los nanotubos y la mejora de la dispersión de CNx. En general se muestra una buena adhesión superficial de los nanotubos sobre la resina en el caso de los nanotubos biotinilizados, no obstante para el caso de los nanotubos sin biotinilizar se muestran huecos sobre la superficie debido a la débil interacción del nanoreforzo con el matriz.

Por otra parte, en cuanto a la interfase se ve claramente como los CNx con Biotina tienen una mejor adhesión a la matriz (Figura 2.4.6), ya que la biotina reacciona con la matriz epoxi.

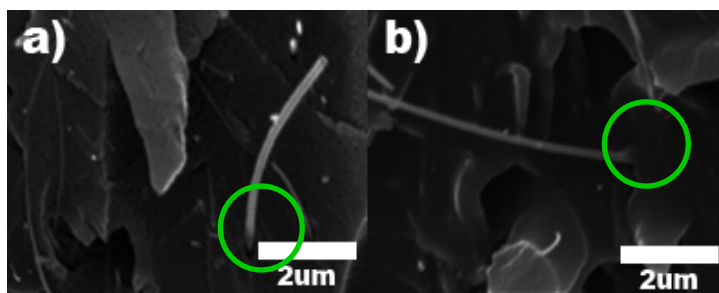


Figura 2.4.6. Representación esquemática de las estructuras de la TGDDM y DDS.

Con la finalidad de observar las propiedades eléctricas de los diferentes polímeros nanocompuestos se realizó mediciones de conductividad sobre cada muestra (Tabla 2.4.2), en donde se puede observar que generalmente el comportamiento mejora a medida que se aumenta la concentración de nanotubos en torno a 0,5%, no obstante después cae cuando su concentración es de 1,0% indicando que la percolación podría ser a 0,5%. No obstante en el caso de CNxTABioAg su comportamiento cambia en donde se logra una mejor conductividad a un porcentaje menor esto quizás debido a la mayor concentración de nanopartículas en la superficie de los nanotubos como se pueden observar en las imágenes TEM de 2.3.1, donde hay mayoritariamente nanopartículas para esta clase de nanotubos lo cual mejoraría aún más su dispersión, ayudada por estas.

Muestra	Longitud mm	Resistencia Ω	Resistividad $\rho = R \cdot S/L$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$)/mm	Conductividad $1/\rho$ (Ω^{-1})
CNx (0,1%)	0,38	293679004	14872700787	6,72373E-11
CNx (0,5%)	0,32	574273,381	34535778,21	2,89555E-08
CNx (1,0%)	0,56	277374618	9531894545	1,04911E-10
CNxBio (0,1%)	0,53	221083701	8027519984	1,24571E-10
CNxBio (0,5%)	0,54	367380,441	13092506,86	7,63796E-08
CNxBio (1,0%)	0,59	789805417	25761351017	3,88178E-11
CNxTA (0,1%)	1,62	1515192148	17999201352	5,5558E-11
CNxTA (0,5%)	1,63	412489422	4869963994	2,0534E-10
CNxTA (1,0%)	1,13	1542462947	26268594441	3,80683E-11
CNxTABio (0,1%)	1,62	906825325	10772317978	9,28305E-11
CNxTABio (0,5%)	1,52	288676014	3654833953	2,7361E-10
CNxTABio (1,0%)	1,63	717099634	8466276251	1,18116E-10
CNxBioAg (0,1%)	1,55	681465151	8460820712	1,18192E-10
CNxBioAg (0,5%)	1,54	277290091	3465087200	2,88593E-10
CNxTABioAg (0,1%)	1,57	411978474	5049814337	1,98027E-10
CNxTABioAg (0,5%)	1,48	505530147	6573336771	1,5213E-10

Tabla 2.4.2. Resultados conductividad eléctrica.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Por otra parte, las gráficas de los comportamientos por sectores de las diferentes muestras se muestran en las Figuras 2.4.7, para los nanotubos CNx y CNx biotinilizados; en cuanto a los CNx tratados en ácido y CNx tratados en ácido se presentan en la Figura 2.4.8, y finalmente para los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag se presentan en la Figura 2.4.9.

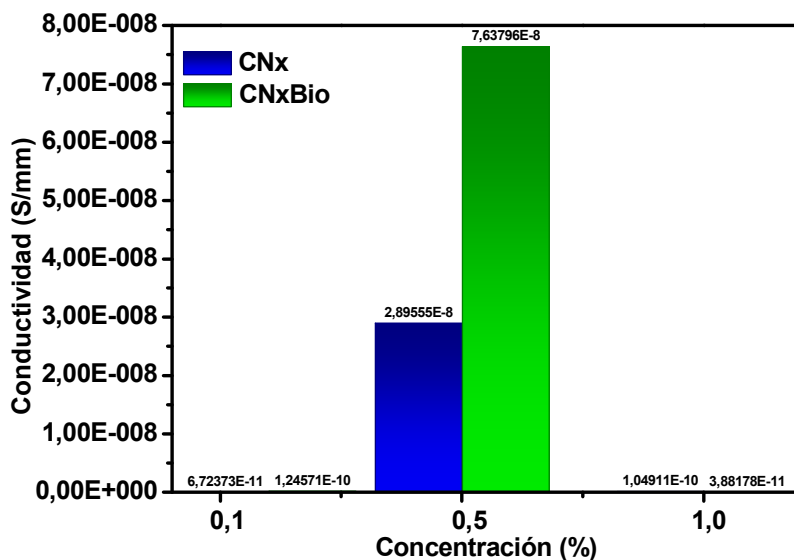


Figura 2.4.7. Conductividad para los nanocompuestos poliméricos de RTM6 con CNx con y sin biotinilizar.

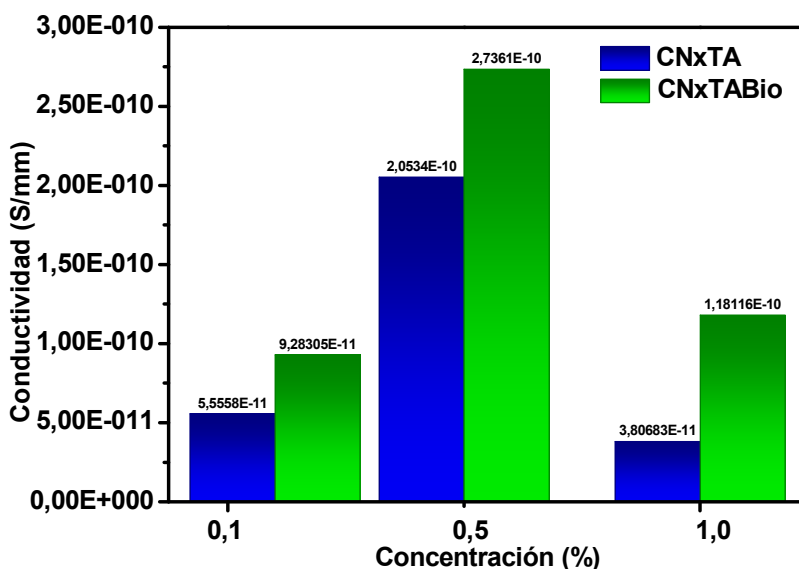


Figura 2.4.8. Conductividad para los nanocompuestos poliméricos de RTM6 con CNx tratados en ácido con y sin biotinilizar.

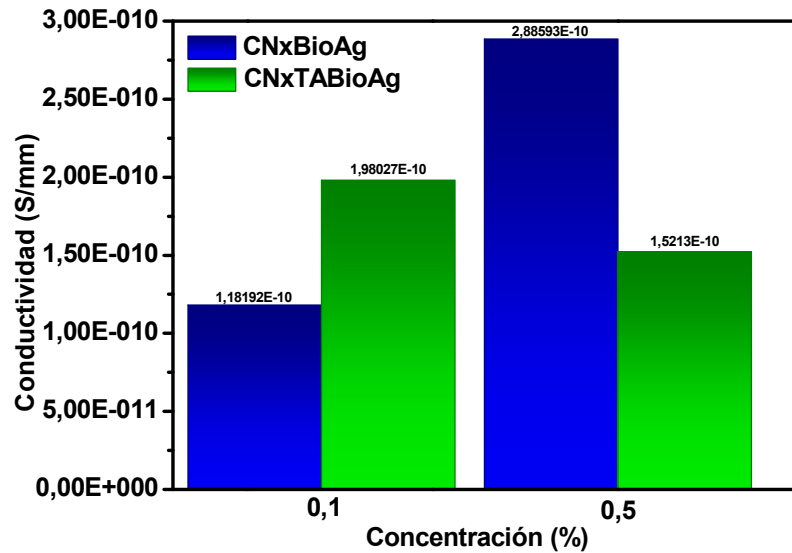


Figura 2.4.9. Conductividad para los nanocompuestos poliméricos de RTM6 con CNx biotinilizados con y sin tratamiento ácido con nanopartículas de Ag.

Se puede determinar a partir de los ensayos de conductividad que el orden de mejor muestra a menor en cuanto a sus propiedades eléctricas es: CNxBio (0,5%), CNx (0,5%), CNxBioAg (0,5%), CNxTABio (0,5%), CNxTA (0,5%), CNxTABioAg (0,1%), CNxTABioAg (0,5%), CNxBio (0,1%), CNxBioAg (0,1%), CNxTABio (1,0%), CNx (1,0%), CNxTABio (0,1%), CNxTA (0,1%), CNxBio (1,0%), CNxTA (1,0%), CNx (0,1%). En general, como se puede observar aquí, los CNx y CNx Biotinilizados presentan las mejores propiedades eléctricas en contraposición con los nanotubos tratados con ácido esto posiblemente a la disminución de la longitud debida al tratamiento ácido, en donde dicha disminución mejoraría considerablemente la dispersión de dichos nanotubos, no obstante esa dispersión mejorada conllevaría a que los nanotubos sean más difíciles de encontrarse, evitando de esta manera su interconexión y por lo tanto el mejoramiento de sus propiedades eléctricas.

En general se puede resumir que:

- 1) CNx con biotina mejora la conductividad.
- 2) La percolación se encuentra en 0.5% donde los valores de conductividad eléctrica son los mejores para los diferentes tipos de nanotubos [34].

El estudio de las propiedades termomecánicas de los diferentes nanocompuestos se realizó mediante el DMTA, a fin de observar sus propiedades mecánicas en cuanto a la temperatura, las mediciones se realizaron a una frecuencia de 1 Hz y nos permite evaluar las curvas de los módulos de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

tangente de delta ($\tan\delta$) en función de la temperatura, evaluándose su comportamiento en estado vítreo (100°C), en estado elastomérico (225°C) y la temperatura de transición vítrea se determina como la temperatura correspondiente al valor máximo del pico de la curva de $\tan\delta$. Para este apartado se seccionara en tres secciones que corresponden con las tres medidas que proporciona el DMTA.

Para este apartado se separarán en 3 graficas los diferentes módulos de almacenamiento a fin de una mejor su visualización, separándose en CNx y CNx biotinilizados (Figura 2.4.10, Tabla 2.4.3), CNx tratados en ácido y CNx tratados en ácido y biotinilizados (Figura 2.4.11, Tabla 2.4.4), y finalmente los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag (Figura 2.4.12, Tabla 2.4.5).

Como podemos observar en la Figura 2.4.10 proporcionada por DMTA el módulo elástico disminuye a medida que se aumenta la concentración a 0.5% de CNx dopados con Biotina, sin embargo a 1% aumenta su módulo de almacenamiento debido que al haber más carga en la matriz hay mejor interconexión entre esta. No obstante los mejores resultados fueron para los CNx sin biotinilizar alcanzando su máximo a 1% de carga, esto puede ser debido de que al ser dopados con tienen una buena interacción mientras que los nanotubos biotinilizados tienen una reducción en su módulo de almacenamiento ya que la biotina podría formar parte de la red epoxi evitando la transferencia correcta de las cargas a los CNx.

En el caso de la Figura 2.4.11, se puede observar que tanto nanotubos sin y biotinilizados presentan un comportamiento de mejora en sus propiedades mecánicas siendo mejor aquel expuesto por nanotubos biotinilizados en comparación con nanotubos sin biotinilizar, en donde el punto de mayor valor de módulo es para la concentración de 0,5%, donde al incrementarse dicha concentración hay un deterioro de las propiedades mecánicas para ambos tipos de nanotubos como también se observó previamente en SEM y en las propiedades eléctricas.

Finalmente para los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag se observan los mejores resultados, esto puede ser debido a dichas nanopartículas contribuyen tanto a una mejora sustancial en cuanto a propiedades mecánicas y porcentaje requerido de nanorefuerzos, ya que facilitan la dispersión de los nanotubos y a su vez su incorporación en la matriz epóxica.

A su vez también puede mencionarse que muestras que presentan menores módulos de almacenamiento y mayores concentraciones de nanorefuerzos puede presentar dicho comportamiento debido al aumento del tamaño y densidad de los aglomerados causado

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

por el gran área superficial de los nanotubos como es en el caso de los CNx tratados en ácido.

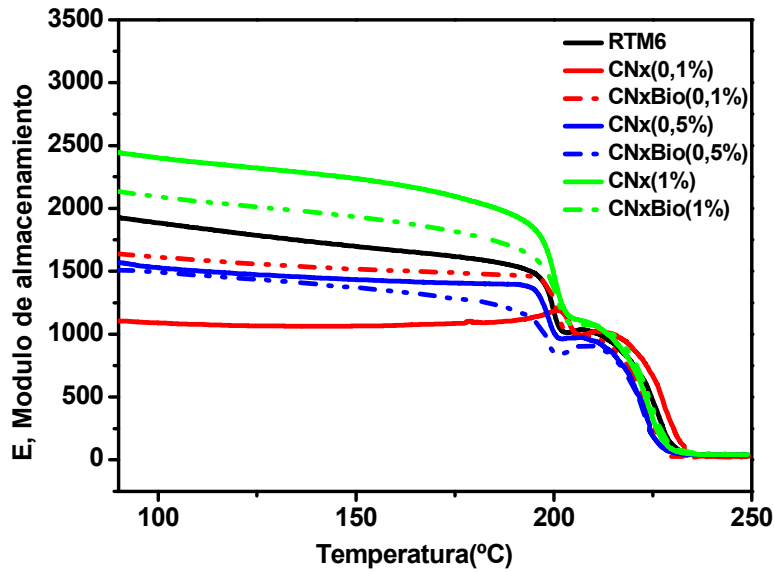


Figura 2.4.10. Módulo de Almacenamiento para los nanocompuestos de CNx y CNx biotinizados.

Muestra	E'G (150°C)	E'G (220°C)
RTM6	1697.06	465.05
CNx (0.1%)	1070.92	898.17
CNxBio (0.1%)	1521.77	655.89
CNx (0.5%)	1437.50	565.31
CNxBio (0.5%)	1370.08	535.81
CNx (1.0%)	2216.99	771.77
CNxBio (1.0%)	1934.69	780.20

Tabla 2.4.3. Tabla correspondiente al valor del módulo de almacenamiento para 150°C y 220°C, para CNx y CNx biotinizados.

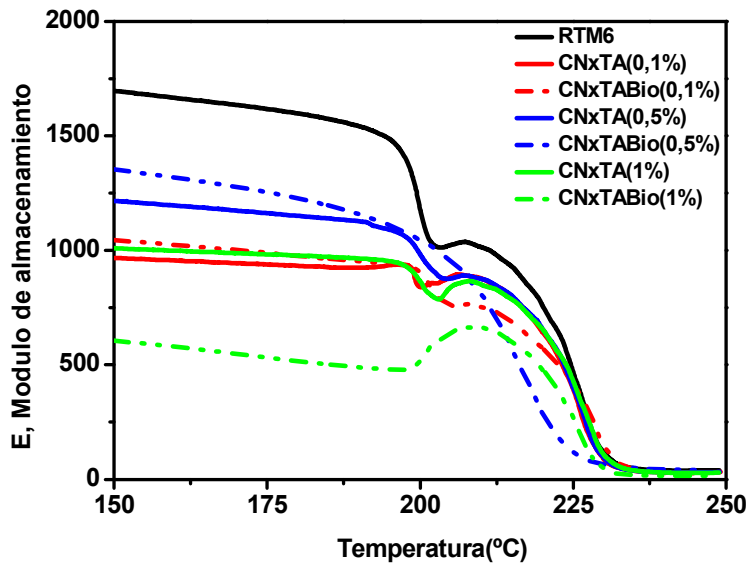


Figura 2.4.11. Módulo de Almacenamiento para los nanocompuestos de CNx y CNx biotinizados, ambos tratados en ácido.

Muestra	E'G (150°C)	E'G (220°C)
RTM6	1697.06	465.05
CNxTA (0.1%)	961.26	422.52
CNxTABio (0.1%)	1048.90	429.82
CNxTA (0.5%)	1223.05	378.70
CNxTABio (0.5%)	1350.58	115.78
CNxTA (1.0%)	1012.95	425.26
CNxTABio (1.0%)	600.04	269.15

Tabla 2.4.4. Tabla correspondiente al valor del módulo de almacenamiento para 150°C y 220°C, para CNx y CNx biotinilizados, ambos tratados en ácido.

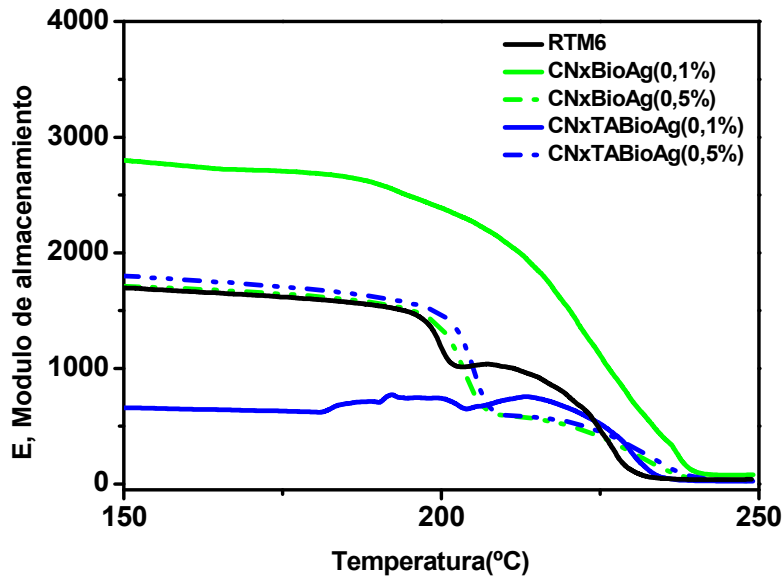


Figura 2.4.12. Módulo de Almacenamiento para los nanocompuestos de CNx y CNx tratados en ácido, ambos biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag.

Muestra	E'G (150°C)	E'G (220°C)
RTM6	1697.06	465.05
CNxBioAg (0.1%)	2798.65	1510.84
CNxBioAg (0.5%)	1729.27	493.80
CNxTABioAg (0.1%)	659.88	657.61
CNxTABioAg (0.5%)	1802.08	548.40

Tabla 2.4.5. Tabla correspondiente al valor del módulo de almacenamiento para 150°C y 220°C, para CNx y CNx tratados en ácido, ambos biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag.

Cabía esperar que los CNx con biotina aumentara E', ya que existe una mejor interfase y se transferirá mejor las cargas aplicadas al refuerzo. Sin embargo en los ensayos realizados, se obtienen valores menores para el caso de CNx; no obstante mejoras entre CNx tratados con ácido biotinilizados se encontraron con respecto a los

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

CNx tratados con ácido sin biotinizarse, sin embargo hubo mejoría cuando a los nanotubos se les incorporaron nanopartículas de Ag, un resumen de esto es presentado en la Figura 2.4.13 y 2.4.14. Al emplearse nanotubos decorados con nanopartículas de Ag puede que mejoren dichas propiedades ya que las nanopartículas pueden subsanar los defectos superficiales de los nanotubos mejorando sus propiedades y ayudando a mejorar su dispersión.

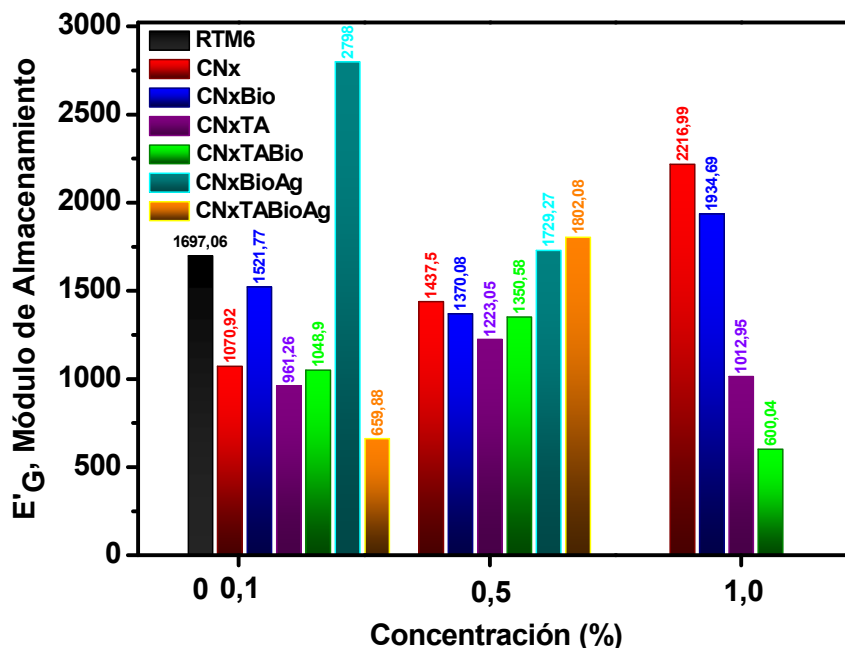


Figura 2.4.13. Resumen total del módulo de almacenamiento correspondiente a la temperatura en estado vítreo.

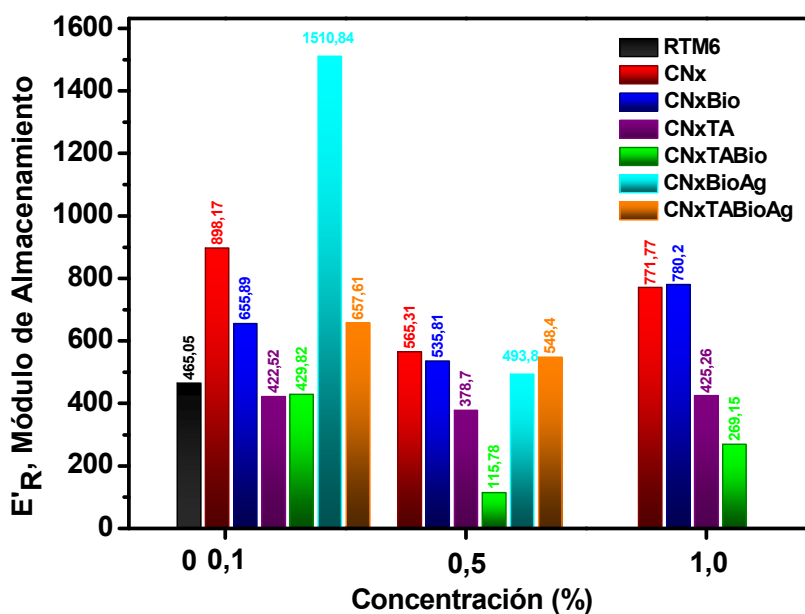


Figura 2.4.14. Resumen total del módulo de almacenamiento correspondiente a la temperatura en estado elastomérico.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

El módulo de pérdida indica la energía que se pierde en la muestra en forma de calor, que a su vez puede ser utilizada como una medida de la viscosidad del material, en donde los nanotubos usados como nanorefuerzos pueden ser capaces de disipar la energía de deformación viscoelástica de la matriz.

Para este caso al igual que en el anterior, se presentan 3 gráficas a fin de observar el comportamiento de las diferentes nanocompuestos poliméricos.

En la Figura 2.4.15, se representan los resultados de los nanocompuestos de CNx y CNx biotinilizados donde los mejores resultados son para los CNx a concentraciones del 1%, siendo el mejor para el CNx, seguido para los CNx biotinilizados, posteriormente con respecto a las otras dos concentraciones es posible observar que los CNx biotinilizados a 0.1% y 0.5% presentan mejores resultados con respecto a sus contrapartes los CNx sin biotinilizar a esas mismas concentraciones.

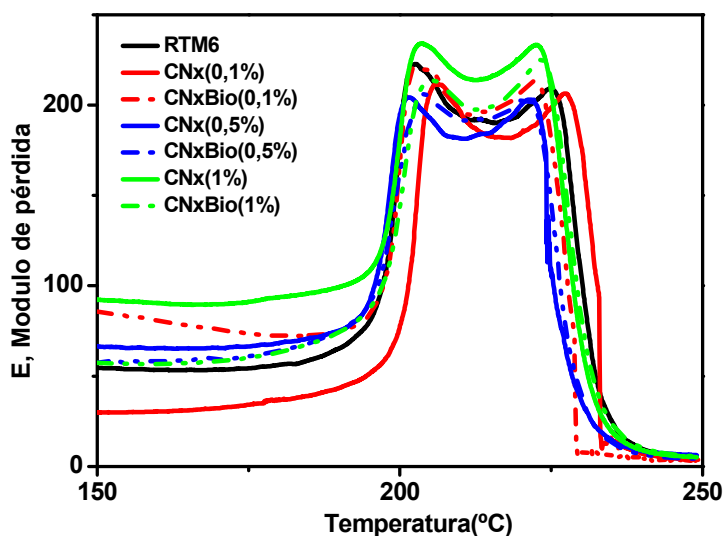


Figura 2.4.15. Módulo de pérdida para los nanocompuestos de CNx y CNx biotinilizados.

En lo que respecta a los CNx tratados con ácido (Figura 2.4.16) generalmente muestran peores propiedades en este sentido en comparación con los CNx sin tratamiento ácido, como se dijo anteriormente una de las posibles razones para dicho comportamiento puede ser la disminución de la longitud y el daño superficial de las paredes debido al tratamiento ácido para este tipo de nanotubos, por otra parte en general se puede observar para los nanotubos con tratamiento ácido que los CNx tratados con ácido mostraron propiedades superiores en contrapartida con los CNx biotinilizados en todas sus concentraciones.

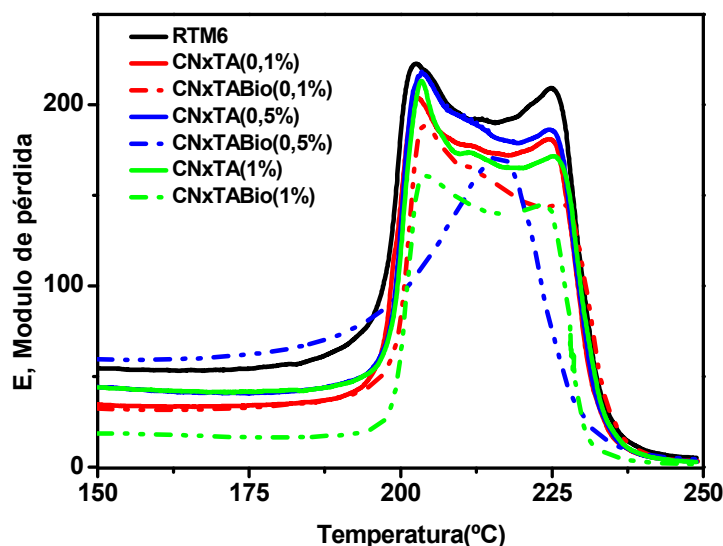


Figura 2.4.16. Módulo de pérdida para los nanocompuestos de CNx y CNx biotinilizados, ambos tratados en ácido para las tres diferentes concentraciones.

Finalmente con lo que respecta a los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag (Figura 2.4.17), es posible dilucidar que presentan mejores resultados en general que todos los anteriores a excepción de los CNx tratados en ácido biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag, esto puede ser debida a la poca carga del nanorefuerzo en la matriz polimérica aunado al tamaño disminuido de los nanotubos en el tratamiento ácido, que conlleva a una mejora sustancial en sus propiedades a 0.1% de los nanotubos sin tratamiento ácido y decorados con nanopartículas de Ag.

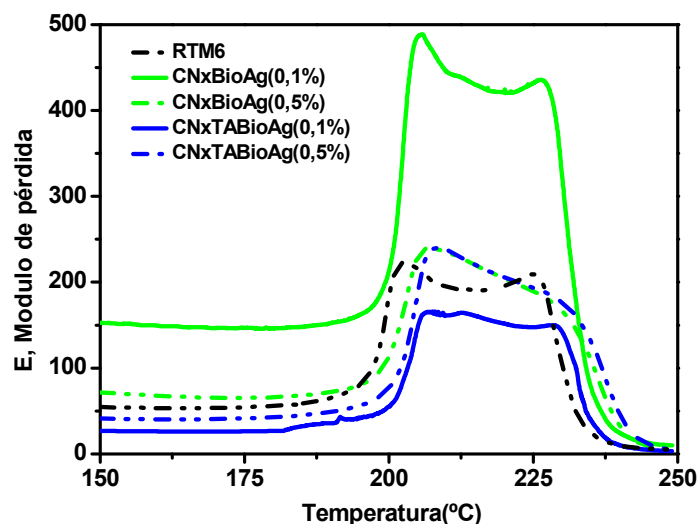


Figura 2.4.17. Módulo de Almacenamiento para los nanocompuestos de CNx y CNx tratados en ácido, ambos biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag para concentraciones de 0.1% y 0.5% en peso.

En general, un aumento en el módulo de pérdida significa la posibilidad de que los nanotubos dispersados disipan la energía debido a la resistencia contra la deformación

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

viscoelástica de la matriz epoxi circundante, a su vez que la disminución del módulo de pérdida a contenidos más altos de nanotubos puede ser interpretado por la creciente aglomeración de estos, dando lugar a una menor disipación de energía en el sistema [35].

El factor de pérdida, también conocida como Tangente de Delta (1 Hz) representa el cociente entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, cuyo valor corresponde a la temperatura de transición vítrea del polímero, que puede representarse principalmente en dos tipos de relajaciones debidas a los movimientos moleculares de las cadenas del nanocompuesto polimérico en nuestro caso (β y α). Cabe mencionar que la relajación α se relaciona directamente con la movilidad de la cadena polimérica (T_g) mientras que las relajaciones β por lo general no suelen aparecer, sin embargo en el caso de las resinas epoxi, su aparición se le puede atribuir a los movimientos de cadenas poliméricas debido a un bajo grado de entrecruzamiento lo que conlleva a una falta de curado [36].

Para este caso se presentan 3 diferentes gráficas correspondientes con esta medición, separada en CNx vs CNx biotinilizados (Figura 2.4.18, Tabla 2.4.6), CNx tratados en ácido vs su contraparte los biotinilizados (Figura 2.4.19, Tabla 2.4.7) y finalmente los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag (Figura 2.4.20, Tabla 2.4.8).

En la Figura 2.4.18 y su Tabla 2.4.6, se puede observar que en general hay una leve variación de la T_g tanto de CNx con y sin biotinilizar, a excepción de los CNx biotinilizados a 0.5%, los cuales presentaron un aumento de la T_g de 2.12° en comparación con la RTM6 sola. Respecto a los otros porcentajes y tipo de nanotubos se observó una leve disminución de su T_g posiblemente debido a una mejor interacción de CNx biotinilizados a 0.5% con una buena percolación a ese porcentaje.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

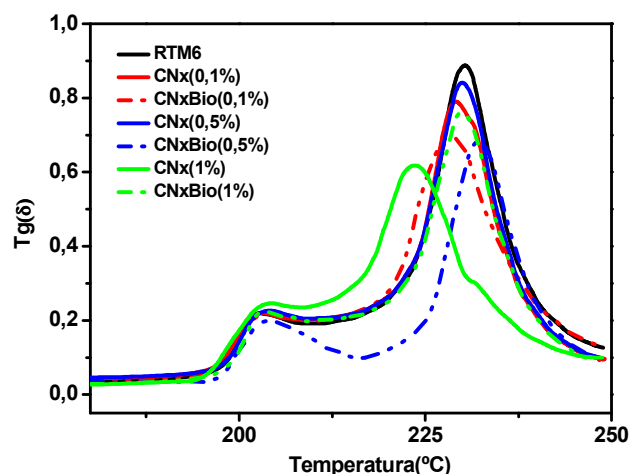


Figura 2.4.18. Gráfica de la Tangente de Delta para los nanocompuestos de CNx y CNx biotinilizados.

Muestra	Tg1	Tg2
RTM6	202.60	230.24
CNx (0.1%)	202.64	229.05
CNxBio (0.1%)	203.86	228.47
CNx (0.5%)	203.52	230.10
CNxBio (0.5%)	204.13	232.36
CNx (1.0%)	203.77	223.47
CNxBio (1.0%)	203.31	230.09

Tabla 2.4.6. Tabla correspondiente al valor de la Tangente de Delta de CNx y CNx biotinilizados.

Al igual que en el caso anterior, en la Figura 2.4.19, Tabla 2.4.7 perteneciente a los CNx tratados con ácido con y sin biotinilizar se observa que hay un aumento de la Tg correspondiente a los CNx tratados con ácido y biotinilizados para 0.1%, mientras que para 0.5 y 1.0% muestra mayores aumentos los nanotubos sin biotinilizar.

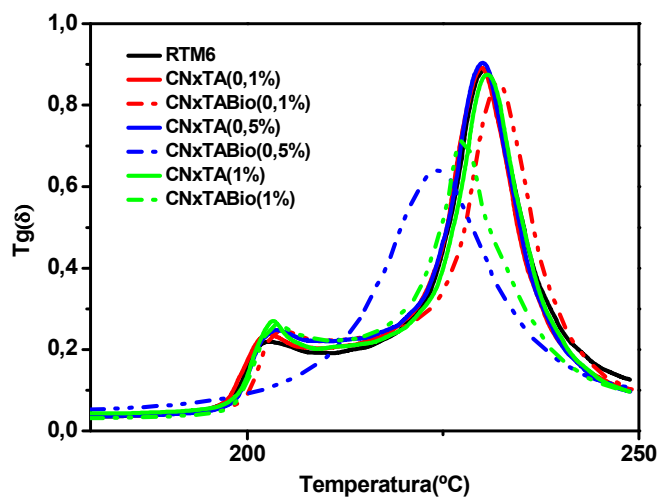


Figura 2.4.19. Gráfica de la Tangente de Delta para los nanocompuestos de CNx y CNx biotinilizados, ambos tratados en ácido.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Muestra	Tg1	Tg2
RTM6	202.60	230.24
CNxTA (0.1%)	202.59	229.95
CNxTABio (0.1%)	204.02	232.09
CNxTA (0.5%)	203.24	230.04
CNxTABio (0.5%)	-	223.98
CNxTA (1.0%)	203.24	230.79
CNxTABio (1.0%)	203.69	227.58

Tabla 2.4.7. Tabla correspondiente al valor de la Tangente de Delta de CNx y CNx biotinilizados, ambos tratados en ácido.

Finalmente para los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag Figura 2.4.20, Tabla 2.4.8, se observa un incremento general de la Tangente de Delta para todos los casos siendo el de mayor valor, el correspondiente con el CNxTABioAg (0.5%) seguido del CNxBioAg (0.5%).

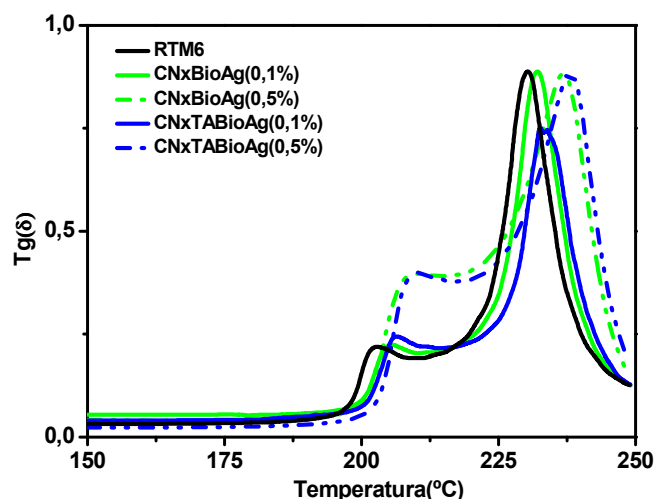


Figura 2.4.20. Gráfica de la Tangente de Delta para los nanocompuestos de CNx y CNx tratados en ácido, ambos biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag.

Muestra	Tg1	Tg2
RTM6	202.60	230.24
CNxBioAg (0.1%)	205.14	232.15
CNxBioAg (0.5%)	208.82	236.58
CNxTABioAg (0.1%)	206.31	233.49
CNxTABioAg (0.5%)	209.41	237.75

Tabla 2.4.8. Tabla correspondiente al valor de la Tangente de Delta para CNx y CNx tratados en ácido, ambos biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag.

En general, no hubo diferencias significativas entre las temperaturas en pico máximo módulo de pérdida.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Por lo tanto, se puede concluir que los nanotubos no tienen ningún efecto sobre el movimiento de los grupos laterales en material compuesto, en donde una disminución en la temperatura de transición vítrea puede ser debido a que los nanotubos reducen la tendencia de reticulación de la resina [37].

Como parte complementaria de este estudio se realizaron DSC de los diferentes nanocompuestos poliméricos a fin de comparar las T_g obtenidas por la técnica del DMTA con las T_g obtenidas por esta técnica, dividiéndose en dos figuras 2.4.21 y 2.4.22 con el fin de tener una mejor visualización, aquí se presentan los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones para 0.1, 0.5 y 1% en peso. Finalmente como resumen se presentan los valores de las T_g obtenidas en una gráfica comparativa (Figura 2.4.23).

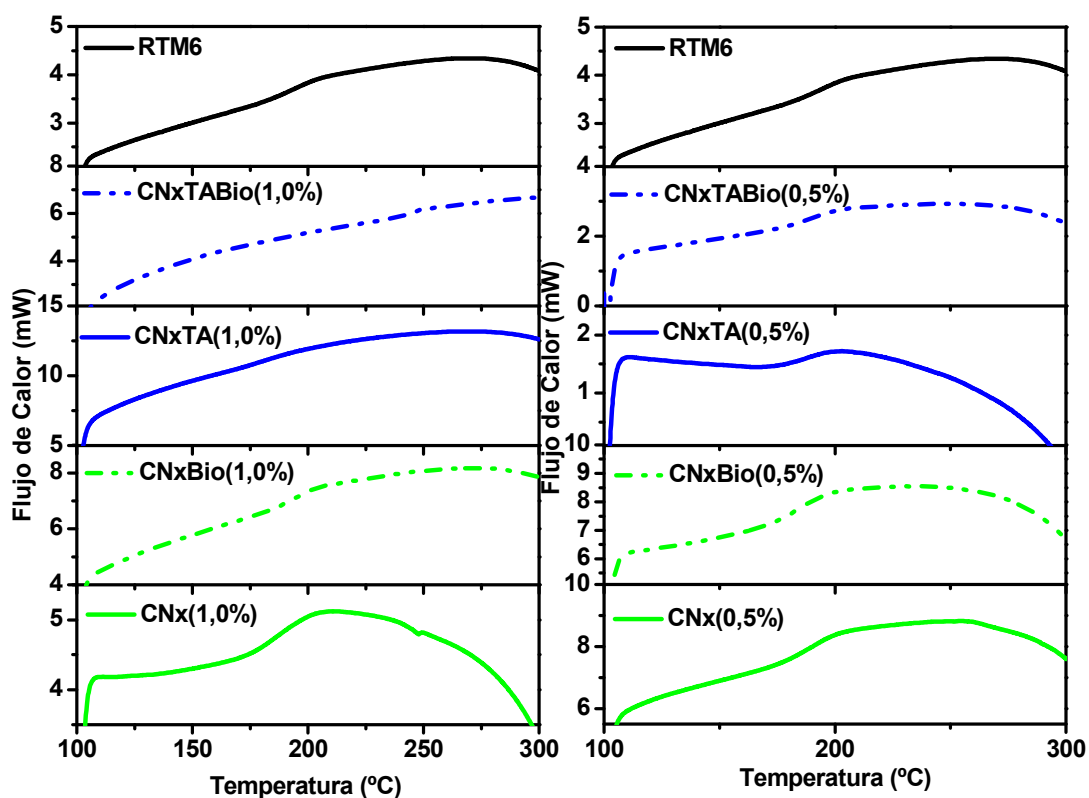


Figura 2.4.21. Gráficas de DSC para concentraciones de 0.5% y 1,0% de CNx y CNx tratados en ácido, ambos funcionalizados y sin funcionalizar.

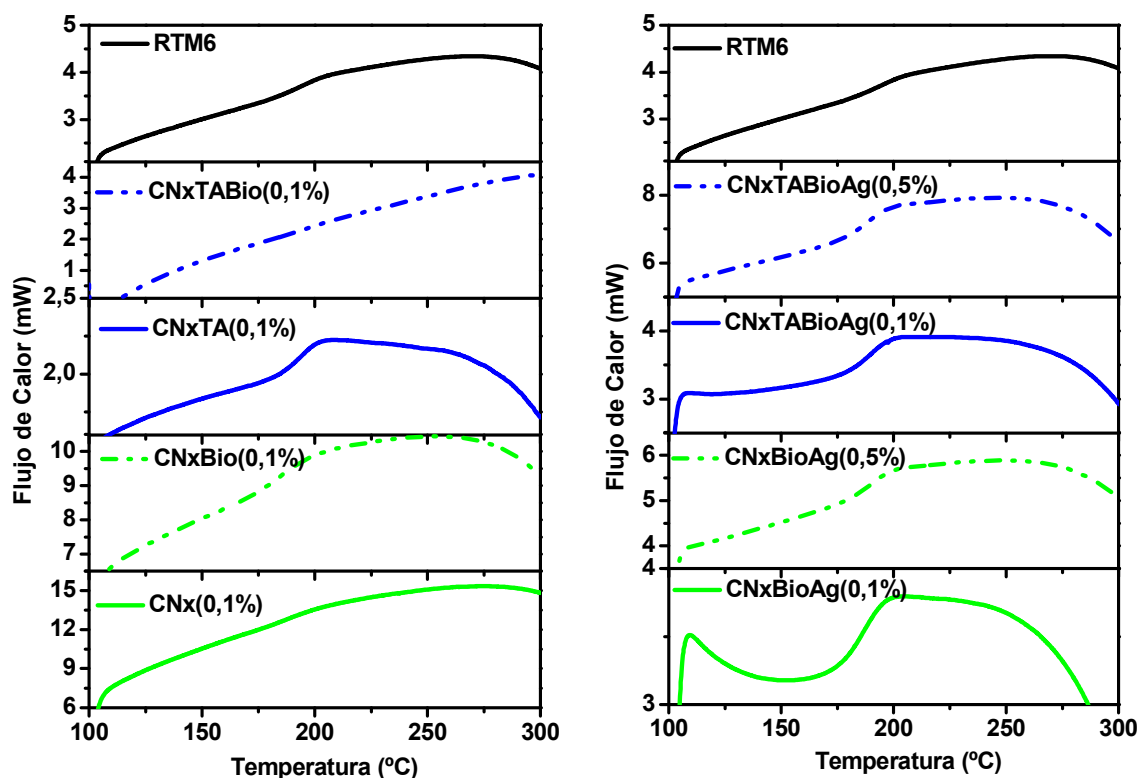


Figura 2.4.22. Gráficas de DSC para concentraciones de 0.1% de CNx y CNx tratados en ácido, ambos funcionalizados y sin funcionalizar, también se presentan los resultados para las muestras de 0.1% y 0.5% de nanotubos decorados con nanopartículas de Ag.

En la Figura 2.4.23 es posible observar que hay un aumento en general para las muestras de CNx y CNx tratados en ácido, en donde en general un leve aumento de la T_g para sus contrapartes de nanotubos biotinilizados es observado, esto puede ser debido a la interacción entre biotina y resina epóxica, este patrón fue observado para las concentraciones de 0.5% y 1.0% principalmente. En cuanto a los nanotubos decorados con nanopartículas de Ag en general se observó también ese aumento en todas las concentraciones lo que podría indicar la buena interacción entre biotina aunado a la buena dispersión del esfuerzo de cizalla logrado por la calandra y el efecto de las nanopartículas. Sin embargo esta variación es tan mínima (5°C máximo) que no se puede considerar que se modifiquen la T_g de las muestras.

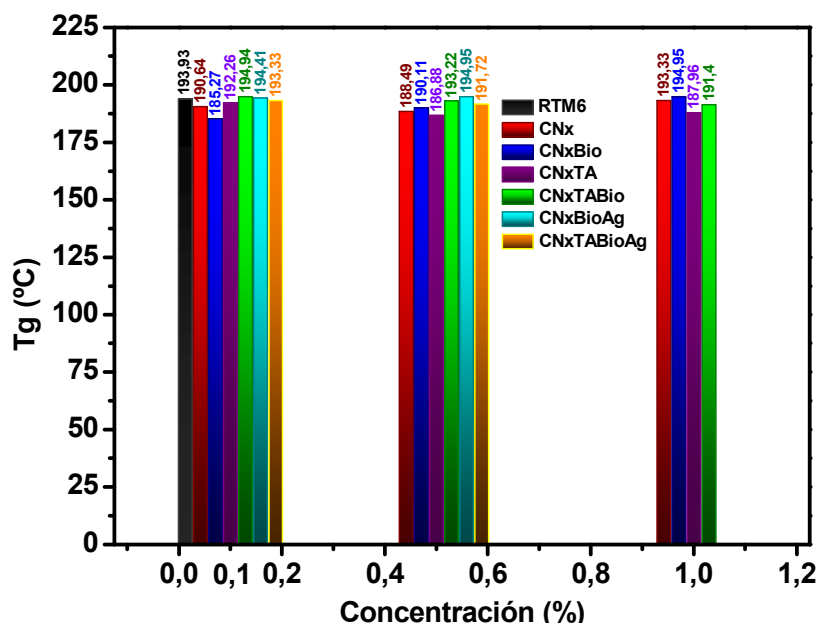


Figura 2.4.23. Gráfica comparativa de las Tg obtenidas por DSC para los diferentes nanocompuestos poliméricos.

El ensayo de tracción se realizó con una carga de 1kN con la finalidad de evaluar la respuesta de los diferentes nanocompuestos poliméricos y sus propiedades mecánicas entre sí, para esto a continuación se muestran las gráficas resultantes de este ensayo, para lo cual se han dividido en dos graficas una correspondiente a CNx y todas sus variaciones (Figura 2.4.24) y la otra para CNx tratados en ácido con sus variaciones correspondiente (Figura 2.4.25).

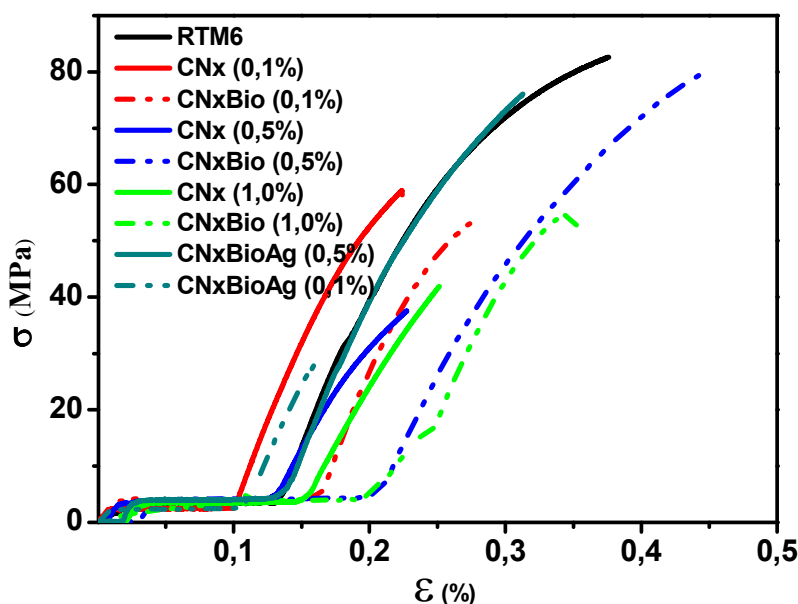


Figura 2.4.24 Gráfica de Tensión y porcentaje de elongación de los polímeros nanocompuestos de CNx, CNx biotinilizados y CNx biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag para sus diferentes concentraciones.

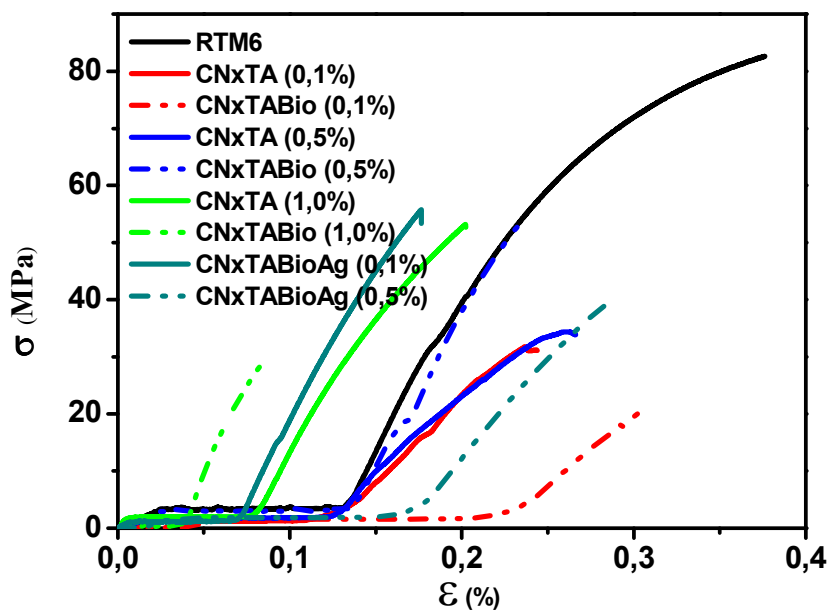


Figura 2.4.25 Gráfica de Tensión y porcentaje de elongación de los polímeros nanocompuestos de CNx tratados en ácido, CNx tratados en ácido biotinilizados y, CNx tratados en ácido biotinilizados y decorados con nanopartículas de Ag para sus diferentes concentraciones.

En general las curvas de esfuerzo-deformación mostraron una considerable linealidad sin límite de elasticidad.

En la Tabla 2.4.9 se presenta una comparación tanto del Módulo de Young, tensión máxima y el porcentaje de deformación para cada nanocompuesto polimérico, en general se aprecia un aumento marginal del módulo de Young sobre todo para CNx tratados en ácido, biotinilizados a 1,0% y decorados con nanopartículas de Ag a 0.1%, mientras que lo correspondiente a la tensión máxima y porcentaje de deformación apenas se observaron grandes variaciones.

Muestra	E (MPa)	ε (%)	σ_{\max} (MPa)
RTM6	169,38	37,64	82,32
CNx (0,1%)	214,81	22,58	58,85
CNxBio (0,1%)	147,04	27,76	53,3
CNx (0,5%)	135,4	23,02	37,53
CNxBio (0,5%)	106,42	44,36	80,46
CNx (1,0%)	121,6	25,17	42,98
CNxBio (1,0%)	91,69	34,44	53,64
CNxBioAg (0,1%)	155,48	31,24	28,21
CNxBioAg (0,5%)	167,36	28,67	76,55
CNxTA (0,1%)	97,07	31,55	31,34
CNxTABio (0,1%)	65,83	20,12	20,07
CNxTA (0,5%)	117,35	34,84	34,79
CNxTABio (0,5%)	147,45	23,76	53,39
CNxTA (1,0%)	217,96	20,6	53,11
CNxTABio (1,0%)	335,92	8,53	30,22
CNxTABioAg (0,1%)	307,81	17,54	55,94
CNxTABioAg (0,5%)	116,57	38,93	39,55

Tabla 2.4.9. Valores obtenidos del ensayo de tensión para las diferentes muestras.

2.4.2 Refuerzo de Matrices poliméricas con grafeno

Materiales compuestos basados en el grafeno preparadas mediante la dispersión en polímeros muestran una mejora significativa de las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y conductividad [38, 39] de los materiales compuestos de matriz polimérica [40, 41]. Sin embargo, uno de los principales retos en la síntesis de compuestos es la dispersión uniforme y el uso eficiente de la fase secundaria.

Nanoestructuras de carbono dimensionales tales como grafeno y grafeno oxidado también pueden servir potencialmente como un material de soporte en el que el anclaje de nanopartículas semiconductoras y así mejorar el rendimiento de los dispositivos de conversión opto-electrónicos y de energía [42].

Por contrapartida el grafeno oxidado (GOx) se convierte en uno de los materiales más interesantes recientemente, debido que posee amplias propiedades como su alta relación de aspecto, su baja densidad, sus propiedades mecánicas, eléctricas y electrónicas; las cuales son únicas y excepcionales, además de que puede lograr una buena estabilidad de su dispersión en disolventes orgánicos comunes, acuosos y otros [43].

Debido a todo lo anterior, el grafeno oxidado es un material prometedor para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos estructurales y funcionales reforzados con

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

grafeno, el cual puede usarse en aplicaciones como nanocompuestos poliméricos de óxido de grafeno gracias a su alta dispersabilidad dado que posee grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo [44], los cuales pueden ofrecer sitios de anclaje para nanocompuestos de polímero y a su vez para el anclaje de nanopartículas [45].

También es atractivo para introducir nuevas propiedades electrónicas sobre la base de la modificación morfológica o interacción electrónica entre los dos componentes del nanocompuesto: grafeno y nanopartículas. Una de las aplicaciones potenciales de tales materiales compuestos podría ser como sensores. Recientemente, un número de informes han demostrado que las estructuras híbridas grafeno con nanopartículas pueden actuar sinérgicamente para ofrecer un amplio número de propiedades fisicoquímicas únicas, deseables y ventajosas para aplicaciones de detección [46].

Se ha informado de nanocompuestos de polímero basado en una gama de nanocargas, tales como grafito expandido, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono [47, 48, 49, 50].

En esta parte experimental como se verá se optaron por dos diferentes matrices poliméricas, como lo son el poliestireno (PS) y el polifluoruro de vinilideno (PVDF) ambos polímeros son termoplásticos, no obstante con la diferencia que el PVDF puede tener una conformación piezoeléctrica.

Como antecedentes en la literatura se ha encontrado la preparación de PS con nanohojas de grafeno por polimerización en emulsión in situ [51]; en donde la conductividad eléctrica de los nanocompuestos poliméricos era mucho más alta que el PS [52].

En cuanto al PVDF se han encontrado ejemplos entre PVDF con láminas de grafeno en donde las propiedades mecánicas de ambos los materiales compuestos son más altas que el de PVDF puro [53].

2.4.2.1 Método Experimental

Preparación de Nanocompuestos Poliméricos

Películas de nanocompuestos fueron preparados a partir de dispersiones de nanopartículas de los híbridos en 10% p/v de las soluciones de DMF de PVDF o 10% soluciones en THF de PS. Códigos de la muestra fueron: PVDFGOxTiO₂ y

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

PSGOxTiO₂. Para fines de comparación, PVDF, PVDFGOx, PS y PSGOx se prepararon también. Una molino de tres rodillos (Exakt-80E) se utilizó para impartir el mezclado por alta cizalladura a las mezclas de grafeno-polímero (Figura 2.4.26) para optimizar las dispersiones, secándose 24 horas y posteriormente colocándose en una prensa de platos calientes con la finalidad de obtener muestras más homogéneas. La concentración final de óxido de grafeno o grafeno oxidado decorado fue de 1% en peso en todos los casos.

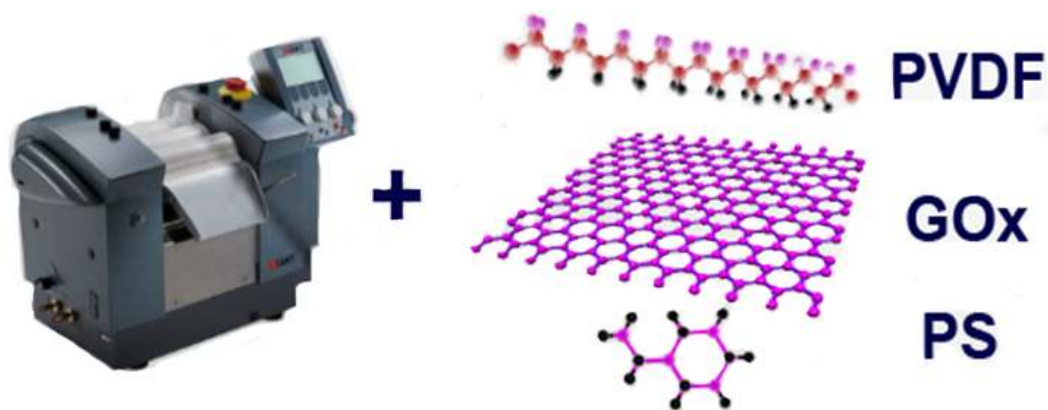


Figura 2.4.26. Representación esquemática del método de preparación.

2.4.2.2 Caracterización

Para ver la morfología de la muestra se realizó microscopía electrónica SEM sobre las diferentes muestras de nanocompositos poliméricos, las imágenes superficiales se muestran en la Figura 2.4.27, y otras en donde la muestra fue expuesta con nitrógeno líquido y luego esta fue impactada con un martillo realizándose el análisis SEM posteriormente se realizó en el canto de esas muestras (Figura 2.4.28). En estas imágenes se muestra como las hojas de grafeno oxidado decoradas con nanopartículas de TiO₂ se dispersan homogéneamente en la matriz de PVDF y PS. No obstante, no ocurre lo mismo para el grafeno oxidado solo en donde se observa una muestra mayoritariamente es tipo polvosa sin una buena interacción con la matriz polimérica. La mayoría de las hojas de grafeno son perpendiculares a la superficie de la fractura y paralelas entre sí para el GOxTiO₂.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

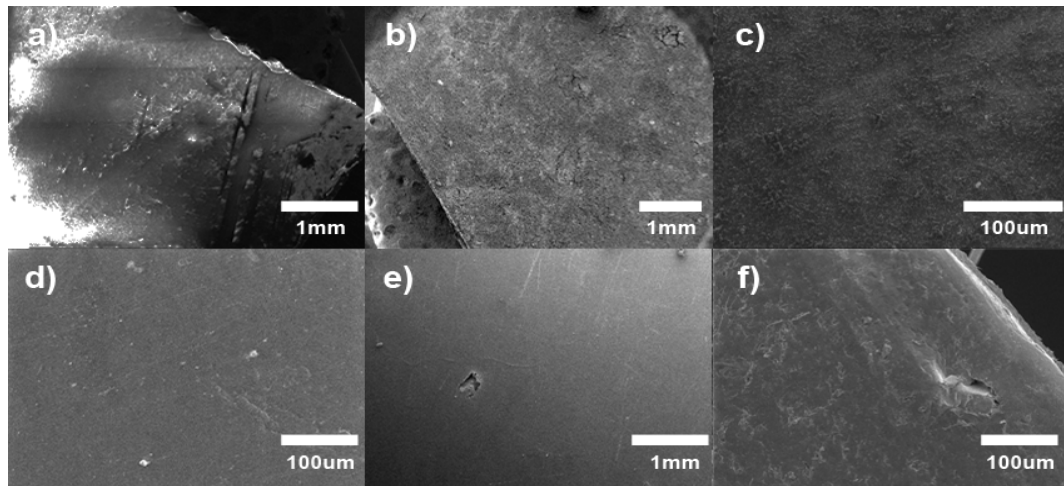


Figura 2.4.27. Imagen SEM de la superficie de todos los nanocompuestos a) PS, b) PSGOx, c) PSGOxTiO₂, d) de PVDF, E) PVDFGOx, f) PVDFGOxTiO₂.

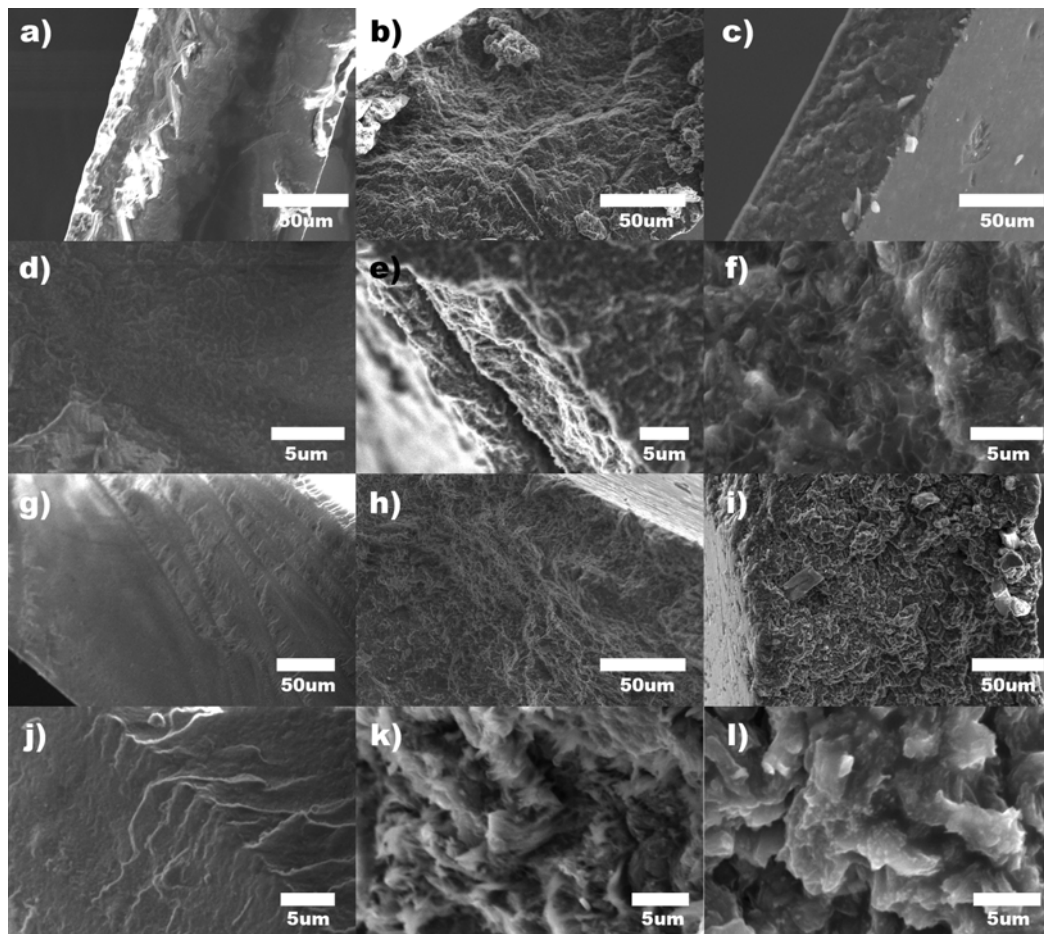


Figura 2.4.28. Imagenes SEM del canto de las muestras de nanocompositos poliméricos para: a,d) PS, b, e) PSGOx, c, f) PSGOxTiO₂; g, j)PVDF, h, k) PVDFGOx, i, l)PVDFGOxTiO₂.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Como caracterización general de nuestro nanocompuesto polimérico se realizó difracción de rayos X (Figura 2.4.29) sobre todas nuestras muestras de nanocompuestos poliméricos; para el caso del poliestireno se presentan todos los patrones de difracción de rayos X; en donde el pico de difracción específica más grande entre 15° - 24° indica que el poliestireno es amorfo [54]. Se puede decir que en comparación con las muestras tanto con grafeno oxidado como con grafeno decorado con TiO_2 se puede observar que los patrones de XRD son casi los mismos que la de poliestireno puro.

En el caso del PVDF se ha informado ampliamente que este tiene una estructura cristalina altamente complicada y presenta al menos cinco posibles tipos de fases cristalinas (α , β , γ , δ y ϵ); de todas ellas la presencia de la fase β es la que muestra su carácter de piezoelectricidad. Como se muestra en la Figura 2.4.29, con la adición de grafeno oxidado, la cantidad de la fase β ($2\theta \approx 20,3^{\circ}$) aumenta, mientras que los picos característicos de la fase α han desaparecido totalmente en todas las películas de nanocompuestos de PVDF dejando sólo un único pico a $20,3^{\circ}$, que es característico de la formación de la fase β [55]. Este 100% de fase β se puede atribuir a la fuerte adhesión interfacial entre PVDF y el grafeno oxidado que provoca una completa de la fase α de su transformación alterna trans-gauche (TGTG) se transforma en todas la conformación tipo todo-trans (TT) características de la fase β , no obstante es mucho mejor para el PVDFGOxTiO₂. Los parámetros de mezcla son un factor clave para la formación completa de la fase β ya que necesita energía adicional que debe entregarse para superar la barrera de energía entre ambas fases [56], siendo esto beneficioso para el aumento de las propiedades piezoeléctricas.

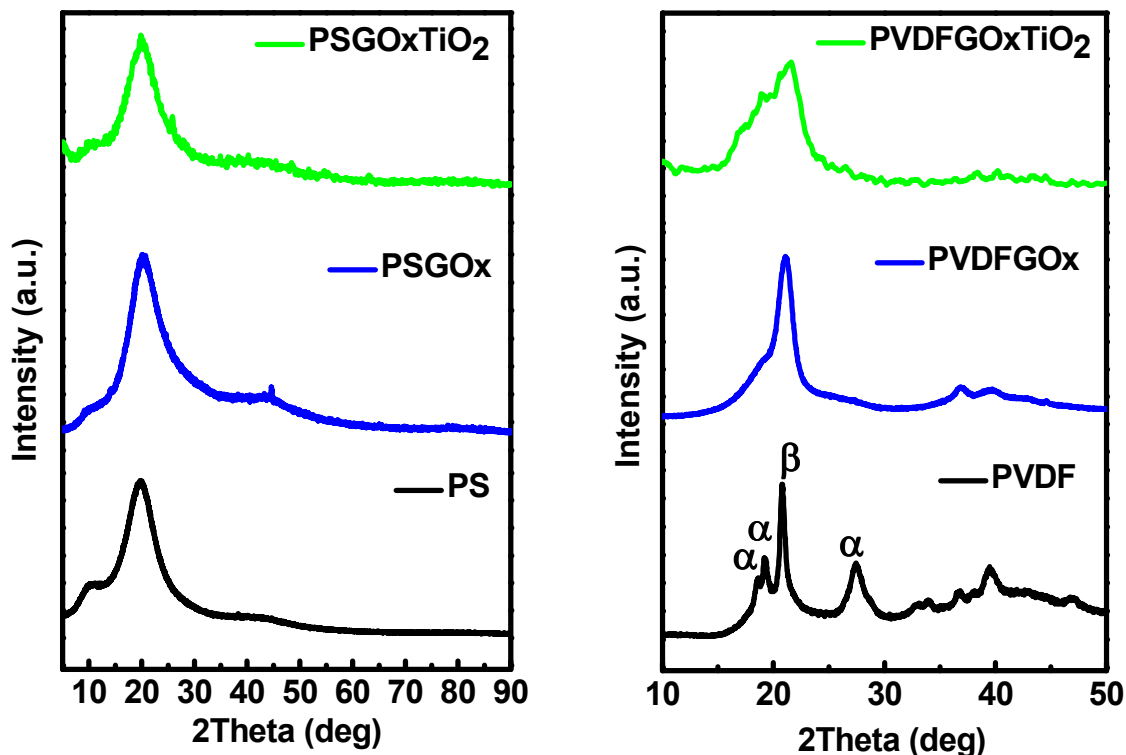


Figura 2.4.29. XRD para todos los nanocompuestos preparados previamente.

Con la finalidad de observar el comportamiento térmico de los diferentes polímeros nanocompuestos se realizó un ensayo de DSC sobre cada muestra (Figura 2.4.30), en donde obteniendo las áreas bajo la fase de fusión, se podría obtener la entalpía de la muestra. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones.

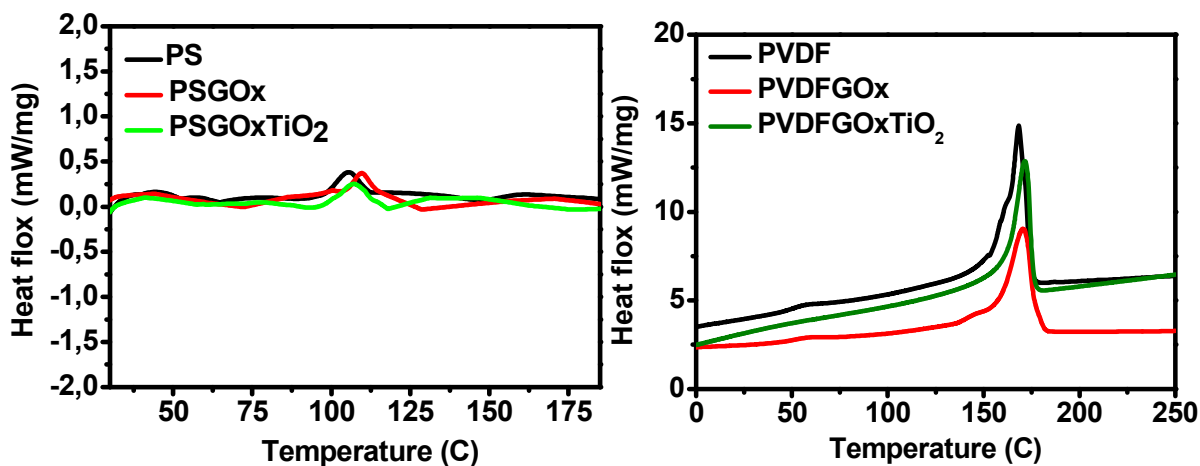


Figura 2.4.30. DSC para todas las muestras.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA$$

donde:

ΔH es la entalpía de la transición

K es la constante calorimétrica

A es el área bajo la curva.

En este caso se ha obtenido el área bajo la curva y el valor final que se obtiene tras realizar la integral no es otro que la entalpía. Los resultados se muestran en la Tabla 2.4.10.

Muestra	Entalpía (J)	Muestra	Entalpía (J)
PS	30,44	PVDF	2840
PSGO _x	60,24	PVDFGO _x	1370,058
PSGO _x TiO ₂	20,42	PVDFGO _x TiO ₂	2460,96

Tabla 2.4.10. Cálculo para las entalpías de todos los nanocompuesto poliméricos preparadas en esta sección. Los límites de integración exactos a los 120 y los 180°C.

A fin de ver las propiedades mecánicas de los diferentes nanocompuestos poliméricos se realizaron análisis de DMTA (Figura 2.4.31). En donde para el caso del PS, este mostró un módulo elástico de 3 GPa. En la gráfica se puede observar como mejora este módulo con el GO_xTiO₂. El valor del PS con el GO_x puede verse como empeora, seguramente debido a una baja dispersión sobre la muestra, al contrario que la otra muestra que ayuda a una buena adhesión en la superficie, lo que hizo que se mezclase mucho mejor. Por otro lado se comprueba como decae el módulo de forma drástica a partir de los 100°C, ya que a estas temperaturas el PS se reblandece.

Con el PVDF ocurre algo similar que con el Poliestireno. El módulo de elasticidad mejora de forma sustancial incluso aumentando un orden de magnitud en su valor final ya que el PVDF tiene un módulo de elasticidad en torno a 2 GPa y se ve mejorado llegando incluso a valores de 17 GPa, todo esto para el PVDFGO_xTiO₂.

Teniendo en cuenta que el acero tiene un módulo de elasticidad de 250 GPa, el TiO₂ alcanza los 100 GPa y el grafeno puro en sí mismo alcanza los 1,06 TPa, en donde la unión de ambos factores son los detonantes de este incremento de su propiedad mecánica, aunado a una mejor dispersión del grafeno que es ayudado por las

nanopartículas de TiO_2 como se verá más adelante en el mapeo Raman, aunado al favorecimiento del mezclado como se mencionó anteriormente en los análisis de XRD.

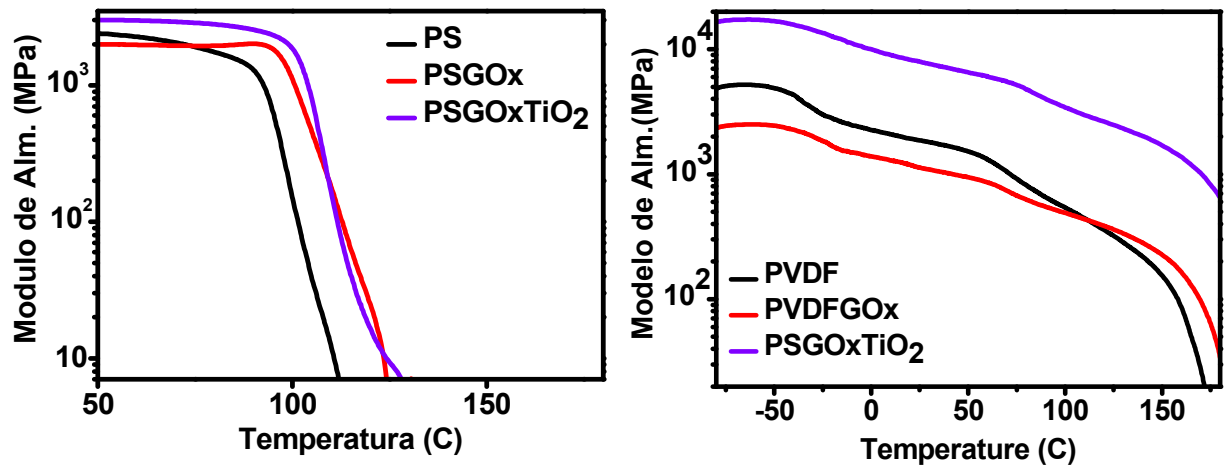


Figura 2.4.31. Análisis DMTA de las muestras correspondientes con PS, PSGOx, y PSGOxTiO₂, PVDF, PVDFGOx y PVDFGOxTiO₂, donde es posible observar un gran aumento del módulo de almacenamiento para las muestras con nanopartículas de TiO₂.

Como se observó en el DMTA que había un aumento de las propiedades mecánicas substancial para las muestras de PVDF con GOxTiO₂, se realizó un mapeo Raman sobre la muestra a fin de ver la distribución del grafeno oxidado sobre la muestra a las mismas condiciones (Figura 2.4.32), en donde se puede observar que la muestra con GOxTiO₂ está mejormente distribuida sobre la superficie de la muestra en donde los rectángulos de colores indicarían el lugar donde se realizó este análisis, siendo la escala de color rojo donde hay una mayor cantidad de la señal gráfica de nuestra muestra.

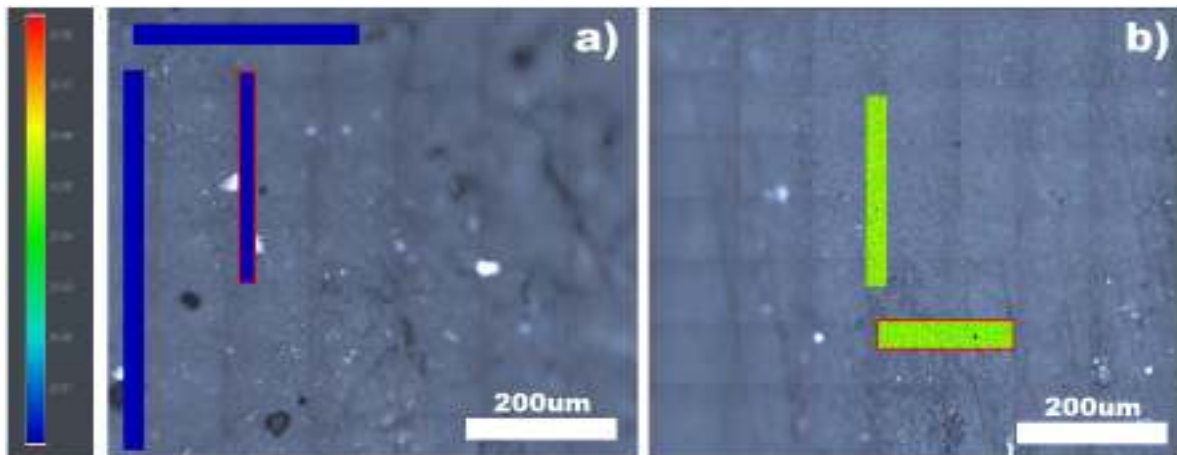


Figura 2.4.32. Imagen Raman para las muestras de: a) PVDFGOx y b) PVDFGOxTiO₂.

2.4.3 Referencias

- [1] M. Cal, «Efecto interfases en material compuesto CNT-epoxy: propiedades mecánicas,» UC3M, 2012.
- [2] A. I. Aigbodion, C. K. S. Pillai, «'Synthesis and molecular weight characterisation of rubber seed oil-modified alkyd resins,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, p. 2431–2438, 2001.
- [3] D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*, Smithers Rapra, 2009.
- [4] <http://www.hexcel.com/...../HexFlowRTM6.pdf>, [En línea]. [Último acceso: 2012].
- [5] E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, *Handbook of Polymer synthesis, characterization and processing*, Wiley, 2013.
- [6] C. Formicola, *Insight of thermo-mechanical and fire properties of an aerospace epoxy matrix loaded with micro and nano fillers (Tesis)*, Università Degli Studi Di Napoli, 2008.
- [7] P. Messersmith, E. Giannelis, «Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites,» *Chem. Mater.*, vol. 6, pp. 1719-1725, 1994.
- [8] B. Ki, S. Park, D. Lee, «Fracture toughness of the nanoparticle reinforced epoxy composite,» *Composite Structures*, vol. 86, nº 13, pp. 69-77, 2008.
- [9] A. Vega, J. Z. Kovacs, W. Bauhofer, K. Schulte, «Combined Raman and dielectric spectroscopy on the curing behaviour and stress buildup of carbon nanotube-epoxy composites,» *Composites Science and technology*, vol. 69, nº 10, pp. 1540-1546, 2008.
- [10] M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson, G. Thompson, «The Effect of Interfacial Chemistry on Molecular Mobility and Morphology of Multiwalled Carbon Nanotubes Epoxy Nanocomposite,» *Polymer*, vol. 48, nº 19, p. 5662 – 5670, 2007.
- [11] A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, «Mechanical and electrical properties of a MWNT/ epoxy composite,» *Composites Science and Technology*, vol. 62, p. 2002, 1993.
- [12] T.-W. Chou, L. Gao, E. T. Thostenson, Z. Zhang, J.-H. Byun, «An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites,» *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, p. 1, 2010.
- [13] J. Suhr, N. Koratkar, P. Koblinski, P. Ajayan, «Viscoelasticity in carbon nanotube composites,» *Nat. Mater.*, nº 4, p. 134, 2005.
- [14] N. H. Tai, M. K. Ye, J. H. Liu, «Enhancement of the mechanical of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement,» *Carbon*, vol. 2004, p. 2774–2777, 42.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

- [15] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, «Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube-Polystyrene Composites,» *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2868-2870, 2000.
- [16] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, «Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites,» *Polymer*, vol. 46, pp. 8222-8232, 2005.
- [17] Y. S. Song, J. R. Youn, «Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites,» *Carbon*, vol. 43, nº 7, p. 1378–1385, 2005.
- [18] J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera, «Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization,» *Nano Letters*, vol. 3, p. 1107, 2003.
- [19] J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez-Macias, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, E. V. Barrera, «Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, pp. 643-648, 2004.
- [20] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. John Hart, «Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications,» *Science*, vol. 339, pp. 535-589, 2013.
- [21] G. Gkikas, N.-M. Barkoula, A. S. Paipetis, «Effect of dispersión conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy,» *Composites B*, vol. 43, p. 2697–2705, 2012.
- [22] A. Hirsch, O. Vostrowsky, «Functionalization of carbon nanotubes,» *Topics in Current Chemistry*, vol. 245, p. 193–237, 2005.
- [23] F. H. Gojny, K. Schulte, «Functionalization effect on the thermo-mechanical behavior of multiwall carbon nanotube/epoxy composite,» *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, p. 2303–2308, 2004.
- [24] C. M. Damian, S. A. Garea, E. Vasile, H. Iovu, «Covalent and non-covalent functionalized MWCNTs for improved thermomechanical properties of epoxy composites,» *Composites B*, vol. 43, p. 3507–3515, 2012.
- [25] S. Ghorabi, L. Rajabi, A. Derakhshan, «Epoxy/functionalized MWCNT nanocomposites: cure behavior, thermal stability, mechanical properties and fracture morphology,» *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing*, vol. 2, p. 291–303, 2012.
- [26] Z. Chen, X. J. Dai, K. Magniez, «Improving the mechanical properties of epoxy using multi-walled carbon nanotubes functionalized by a novel plasma treatment,» *Composites A*, vol. 45, p. 145–152, 2013.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

- [27] S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Cjoi, H. J. Lim, S. J. Yang, C. R. Park, «Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers,» *Carbon*, vol. 50, nº 1, pp. 3-33, 2012.
- [28] J. G. Park, Q. Cheng, J. Lu, J. Bao, S. Li, Y. Tian, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, «Thermal conductivity of MWCNT/epoxy composites: the effects of length, alignment and functionalization,» *Carbon*, vol. 50, nº 6, p. 2083–2090, 2012.
- [29] A. B. Cherian, L. A. Varghese and E. T. Thachil, «Epoxy- Modified, Unsaturated Polyester Hybrid Networks,» *Euro- pean Polymer Journal*, vol. 43, nº 4, pp. 1460- 1469, 2007.
- [30] B. B. Johnsen, A. J. Kinloch, A. C. Taylor, «Toughness of Syndiotactic Polystyrene/Epoxy Polymer Blends: Microstructure and Toughening Mechanisms,» *Polymer*, vol. 46, nº 18, pp. 7352-7369, 2005.
- [31] K. Mimura, H. Ito, H. Fujioka, «Toughening of Epoxy Resin Modified with in Situ Polymerized Thermoplastic Polymers,» *Polymer*, vol. 42, nº 22, pp. 9223-9233, 2001.
- [32] J. Sayana, K. Jyothish, F. Bejoy, «Mechanical and Morphological Analysis of epoxy resin/san blends,» *Academic Review*, pp. 91-100, 2009.
- [33] P. C. Ma, B. Z. Tang, J. K. Kim, «Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites,» *Carbon*, vol. 46, pp. 1497-1505, 2008.
- [34] E. T. Thostenson, T. W. Chou, «Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites,» *Carbon* , vol. 44, p. 3022–3029, 2006.
- [35] A. T. Seyhan, F. H. Gojny, M. Tanoglu, K. Schulte, «Rheological an dynamicmechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester–polyester suspensions and their nanocomposites,» *Eur. Polym. J.*, vol. 43, p. 2836–2847, 2007.
- [36] A. Chakraborty, T. Plyhm, M. Barbezat, A. Necola, G. Terrasi, «Carbon Nanotube (CNT)-epoxy nanocomposites: a systematic investigation of CNT dispersion,» *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, pp. 6493-6506, 2011.
- [37] J. D. Fidelusa, E. Wiesela, F. H. Gojny, K. Schulte, H. D. Wagnera , «Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites,» *Compos. Part. A*, vol. 36, pp. 1555-1561, 2005.
- [38] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, «Graphene-Based Composite Materials,» *Nature* , vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [39] A. P. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, «Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p. 7565–7569, 2007.

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

- [40] M. A. Rafiee, W. Lu, A. V. Thomas, A. Zandiatashbar, J. Rafiee, J. M. Tour, N. A. Koratkar, «Graphene Nanoribbon Composites,» *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7415-7420, 2010.
- [41] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z-Z. Yu, N. Koratkar, «Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content,» *ACS Nano*, vol. 3, p. 3884–3890, 2009.
- [42] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, «TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide,» *ACS Nano*, vol. 2, nº 7, pp. 1487-1491, 2008.
- [43] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, «Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 10560-10564, 2008.
- [44] W. Gao, L. B. Alemany, L. J. Ci, P. M. Ajayan, «New insights into the structure and reduction of graphite oxide,» *Nature Chemistry*, vol. 1, pp. 403-408, 2009.
- [45] F. Zou, Y. Yu, N. Cao, L. Wu, J. Zhi, «A novel approach for synthesis of TiO₂-graphene nanocomposites and their photoelectrical properties,» *Scripta Materialia*, vol. 64, p. 621–624, 2011.
- [46] P. T. Yin, T.-H. Kim, J. -W. Choic, K. -B. Lee, «Prospects for graphene–nanoparticle-based hybrid sensors,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 12785-12799, 2013.
- [47] Q. Li, O. K. Park, J. H. Lee, «Positive temperature coefficient behavior of HDPE=EVA blends filled with carbon black,» *Adv. Mater. Res.*, vol. 79, p. 2267–2270, 2009.
- [48] Q. Li, Siddaramaiah, N. H. Kim, G. H. Yoo, J. H. Lee, «Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced high-density polyethylene=carbon black nanocomposites,» *Compos. Pt. B*, vol. 40, p. 218–224, 2009.
- [49] T. Jeevananda, Siddaramaiah, N. H. Kim, S. B. Hoe, J. H. Lee, «Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbonnanotubes nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate,» *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, pp. 1-9, 2008.
- [50] S. Ganguli, A. K. Roy, D. P. Anderson, «Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite=epoxy composites,» *Carbon*, vol. 46, p. 806–817, 2008.
- [51] H. T. Hu, J. C. Wang, L. Wan, F. M. Liu, H. Zheng, «Preparation and properties of graphene nanosheets – polystyrene nanocomposites via insitu emulsion polymerization,» *Chem. Phy. Letts.*, vol. 484, p. 247–253, 2010.
- [52] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, «Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites,» *Macromolecules*, vol. 43, p. 2357–2363, 2010.
- [53] S. Ansari, E. P. Giannelis, «Functionalized graphene sheet poly (vinylidene fluoride)

Capítulo 2.4. Nanocompuestos poliméricos

conductive nanocomposites,» *J. Polym. Sci. Pt. B Polym. Phys.*, vol. 47, pp. 888-897, 2009.

- [54] H. Xuemei, Y. Hao, «Fabrication of Polystyrene/Detonation Nanographite Composite Microspheres with the Core/Shell Structure via Pickering Emulsion Polymerization,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013 , p. 8, 2013 .
- [55] M. E. Achaby, E. M. Essassi, A. Qaiss, «Coated multi-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposite films,» *Society of Plastics Engineers (SPE)*, 2012.
- [56] S. Yu, W. Zheng, W. Yu, Y. Zhang, Q. Jiang, Z. Zhao, «Formation mechanism of phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method,» *Macromolecules*, vol. 42, nº 22, p. 8870–8874, 2009.

2.5.1 Películas delgadas de Nanotubos de Carbono como sensores para la detección de gases

En esta investigación de este apartado, se compara el diseño y creación de sensores para la detección de gases, éstos se basaron en tres especies diferentes tipos de nanotubos de carbono, tales como MWCNT (nanotubos de carbono de pared múltiple), CNx y COx (nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y nanotubos de carbono dopados con grupos OH) con tres diferentes concentraciones en disoluciones de agua, éstos fueron elaborados con la finalidad de observar si existe una contribución especial del dopado y los defectos de las muestras en la medición de resistencia con una especie determinada. Todos estos nanotubos de carbono se oxidaron previamente por tratamiento con ácido y finalmente son depositados sobre un sustrato; por la evaporación del disolvente (agua) sobre el sustrato para su posterior uso como sensor de gas para etanol, acetona y cloroformo.

Como breve introducción se tiene que los nanotubos de carbono tienen interesantes propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y estructurales, para el desarrollo de diversas aplicaciones, como en las áreas de la electrónica, la biomedicina y materiales. Otras aplicaciones incluyen dispositivos de emisión de campo, interruptores, equipos de sensores biológicos, sensores de flujo y almacenamiento de gas [1, 2].

En el diseño y desarrollo de sensores, los nanotubos de carbono juegan un papel importante para la detección de gas y de biomoléculas; los nanotubos de carbono tienen una gran relación superficie-volumen, propiedades eléctricas notables e interesante relación geométrica entre su estructura y propiedades electrónicas que lo hacen un candidato fuerte para sensores de gas [3].

Kong [4] propuso el uso de nanotubos de carbono como sensores de gas, debido a que la adsorción de gases sobre los CNT modifica sus propiedades electrónicas, en este contexto, se han realizado estudios teóricos y experimentales [5, 6].

En particular, los estudios teóricos confirman el cambio en las propiedades electrónicas de CNT debido a la detección de moléculas de gas [7].

Ejemplo de sensores es como los elaborados por Doo Lee, quien mostró un sencillo sensor de MWCNT serigrafiado para la detección de moléculas de gas de NO₂ [8].

En los estudios teóricos Grujicic [9] mostró con un método computacional que las moléculas de oxígeno son fisisorbidas a los defectos libres de las paredes de los

nanotubos, con un aumento de la conductancia eléctrica en este caso, y con unos defectos topológicos, las moléculas de oxígeno se vuelven fuertemente quimioabsorbidos.

2.5.1.1 Método Experimental

Preparación

Para diferentes tipos de sensores de gas, se prepararon varias soluciones consistentes en agua desionizada con MWCNT, CO_x y CN_x, todos tratados en ácido (MWCNTTA, CO_xTA, CN_xTA). Estas soluciones se sometieron a ultrasonidos con una punta ultrasónica durante 5 min. Diferentes concentraciones de 0,1 mg/ml, 1 mg/ml y 10 mg/ml fueron utilizados por la fabricación de cada sensor de CNT; esto con el fin de evaluar su eficacia en lo que se refiere a la detección de tres gases diferentes, que eran etanol, acetona, cloroformo.

Con respecto a los sensores de gas se hizo usando sustratos de silicio; este sustrato se sumergió en cada solución, aplicada posteriormente a un tratamiento térmico durante 24 horas, a 80 ° C y finalmente se utilizó la conexión de los cables con pintura de plata (Figura 2.5.1).

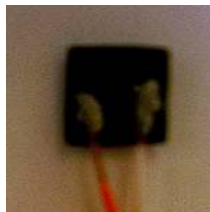


Figura 2.5.1. Sensor de nanotubos de carbono depositadas en la superficie Silicio.

2.5.1.2 Caracterización

Con respecto a las medidas de los sensores, éstos se realizaron con el uso de LabVIEW como programa de controlador para el sistema en la Figura 2.5.2, la muestra se conectó a una fuente de voltaje/corriente (Keithley) y con la ayuda de un medidor de flujo de gas, esto permitió que el flujo de gas de interés para esta parte en el burbujeador se llena de etanol, cloroformo o acetona en función de la medida a desarrollar; y, finalmente, el PC controla el flujo del gas con 5 ciclos de 80s para el gas disolvente y

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

100s para la purga del sistema con un gas inerte (argón), aquí la fuente de voltaje devuelve el valor de la resistencia a la PC para obtener su gráfica y el comportamiento del sensor.

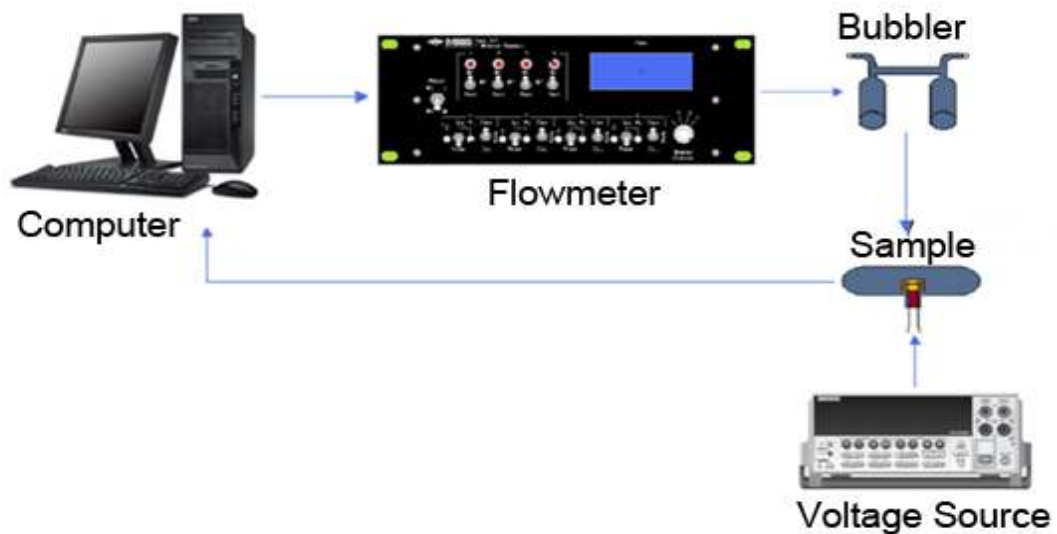


Figura 2.5.2. Sistema utilizado para la detección de diferentes gases tales como acetona, etanol, cloroformo; que consiste en un ordenador, una tarjeta de adquisición de datos, que controla todos los otros procesos. El medidor de caudal permite la limpieza de los sensores de gas con argón y posteriormente llevar el analito de gas a ser detectado, donde la señal de salida es la resistencia eléctrica.

En la Figura 2.5.3, se presenta la comparación como resultado del tratamiento ácido en los nanotubos de carbono, donde es posible observar una muestra más limpia de carbono amorfo y en algunos casos nanotubos con una menor longitud en comparación con los nanotubos sintetizados tal cual.

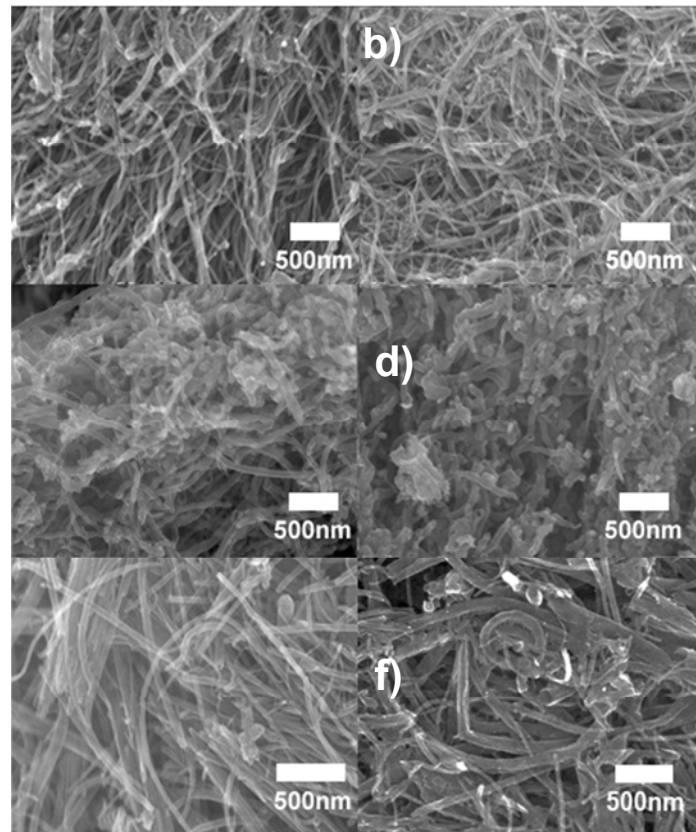


Figura 2.5.3. Imágenes SEM de nanotubos de carbono antes y después del tratamiento ácido; a, b) corresponde a MWCNT y MWCNTTA; c, d) COx, COxTA y e, f) CNx, CNxTA, respectivamente. En todos los casos de tratamiento de ácido hay daño en las paredes de los nanotubos y una eliminación de carbono amorfo.

La cristalinidad de las muestras también se estudia mediante espectroscopia Raman (Figura 2.5.4) en la que, en general, las muestras presentan más defectos en contraparte que los nanotubos sin tratamiento ácido que se reflejan en la relación de los picos de I_D e I_G , estos defectos en todas las muestras de nanotubos de carbono tratados en ácido contribuyen con una mejor distribución y dispersión en agua (2.5.5) lo que implica posibles aplicaciones biológicas.

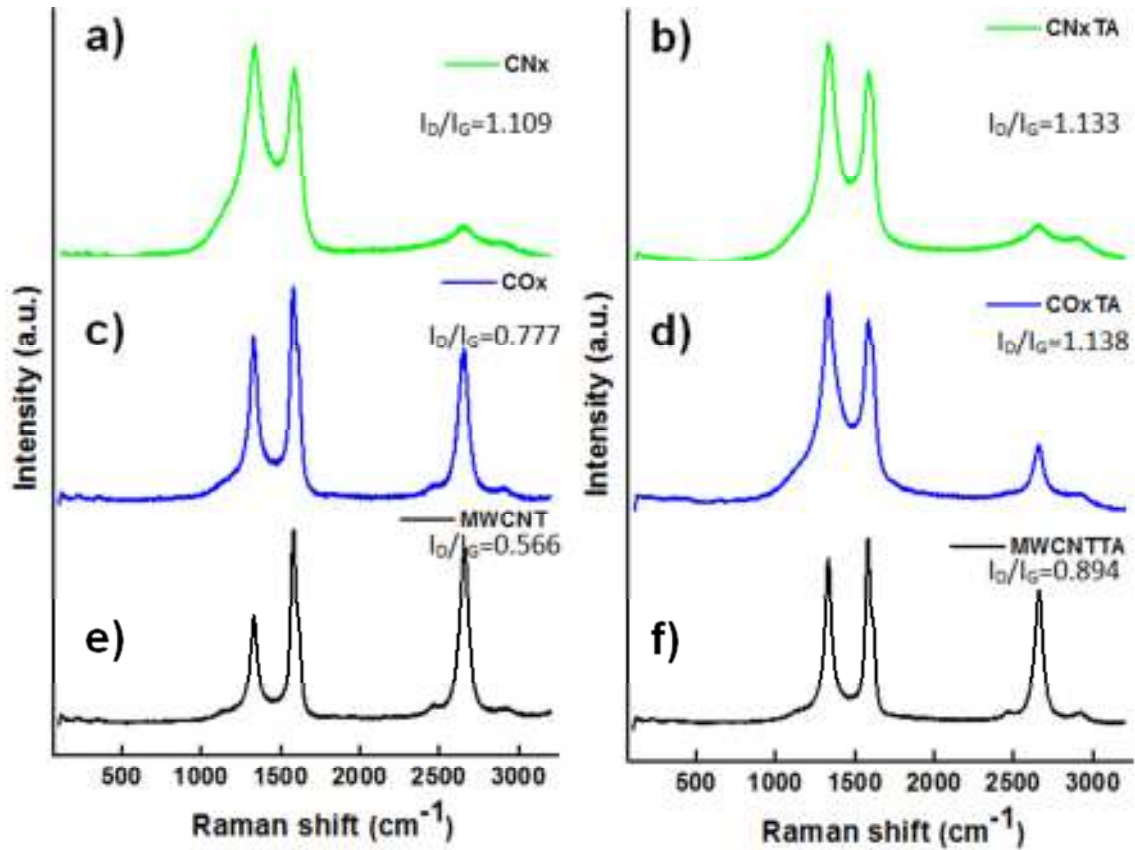


Figura 2.5.4. Espectros Raman de nanotubos de carbono sintetizados y su contraparte con el tratamiento ácido, a, b) corresponde a CNx y CNxTA; c, d) corresponden a COx y COxTA; y, finalmente, e, f) MWCNT y MWCNTTA; para todos los casos es posible dilucidar un incremento en la banda D, esto refleja la introducción de más defectos, lo que ayuda a mejorar su solubilidad en agua.

En la Figura 2.5.5 como se mencionó anteriormente se observa en general que las muestras tratadas en ácido presentan una mejor dispersión en el agua, teniendo estas un mayor carácter más hidrofílico.

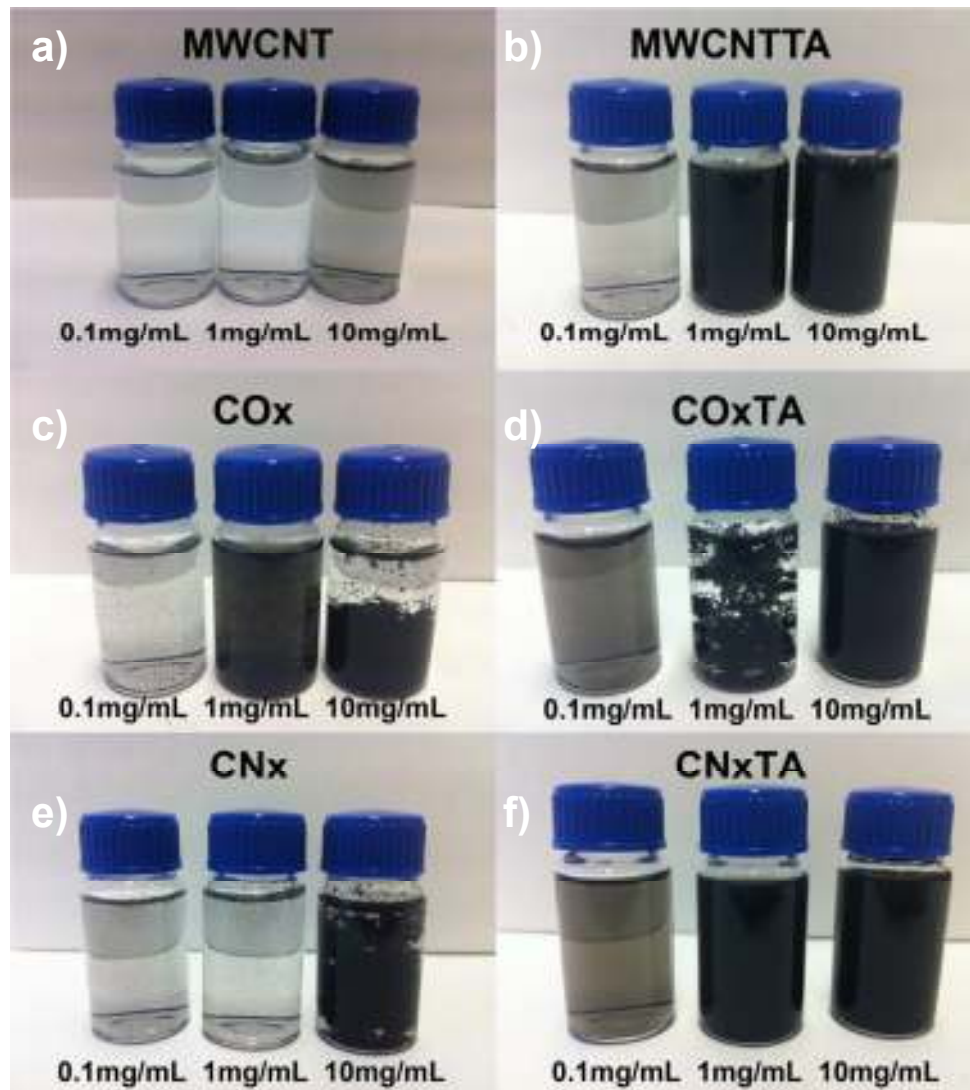


Figura 2.5.5. Imagen de las diferentes soluciones en agua desionizada a una diversa concentración 0.1 mg/mL, 1 mg/mL y 10 mg/mL, a) imagen correspondiente a MWCNT, b) MWCNT con tratamiento ácido, c) COx, d) COx con tratamiento ácido, e) CNx y f) CNx tratamiento con ácido; en todos los casos, el tratamiento ácido en los nanotubos de carbono permite una mejor dispersión en agua en comparación con nanotubos de carbono sintetizados tal cual.

Para la preparación del sensor se realizó a diferentes concentraciones en un sustrato de silicio con una superficie de 1cm^2 , colocando este sustrato en la solución correspondiente a los nanotubos de carbono y evaporándola después. La superficie resultante después de esta evaporación se caracterizó por SEM y AFM. Imágenes SEM son mostradas en la Figura 2.5.6, en donde para una concentración mayor es posible observar un área menos rugosa y más uniforme en la muestra, mientras que con una menor concentración es posible observar los nanotubos de carbono con claridad.

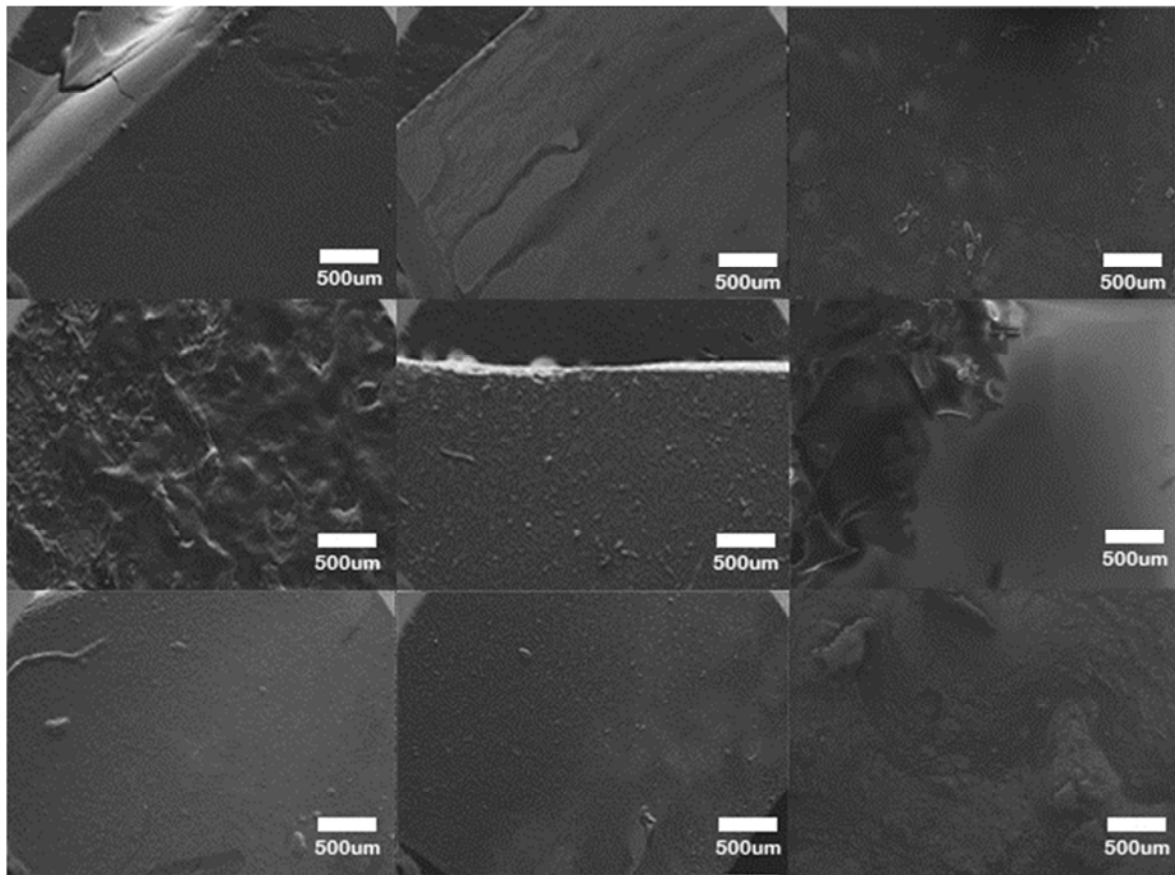


Figura 2.5.6. Imagen SEM de la superficie de sensores de MWCNTTA con diferente concentraciones de: a) 10mg/ml, b) 1mg/ml y c) 0,1 mg / ml; para sustrato COxTA a diferentes concentraciones: d) 10mg/ml, e) 1mg/ml y f) 0,1 mg/ml; finalmente para sustratos de CNxTA a diferentes concentraciones: y g) 10mg/ml, h) 1mg/ml y finalmente i) 0,1 mg / ml.

En general se observa para MWCNTTA y CNxTA principalmente hay una mayor concentración de nanotubos en la superficie del sustrato por lo que hay una mejor distribución y uniformidad en la superficie con algunas irregularidades observadas en términos de rugosidad para COxTA. De esto se puede concluir a partir de las imágenes de SEM que la concentración correspondiente a 1 mg/ml, tiene una capa uniforme con una mejor distribución en comparación con las otras dos concentraciones, en comparación con MWCNT, este se muestra más irregular en MWCNT a 10mg/ml., Donde se observa una distribución regular de nanotubos de carbono.

Para estudiar el comportamiento de los diferentes sensores basados en películas de nanotubos de carbono con tratamiento ácido a varias concentraciones se detectaron acetona (Figura 2.5.7), cloroformo (Figura 2.5.8) y etanol (Figura 2.5.9), esta medición consiste en 5 ciclos de 80 segundos de un determinado analito de gas subsecuentemente seguido de 10 s en atmósfera inerte (argón) entre cada ciclo. También se añaden sus

respectivas tablas en donde se esboza el rango de valores de resistencia eléctrica (Tabla 2.5.1, 2.5.2 y 2.5.3).

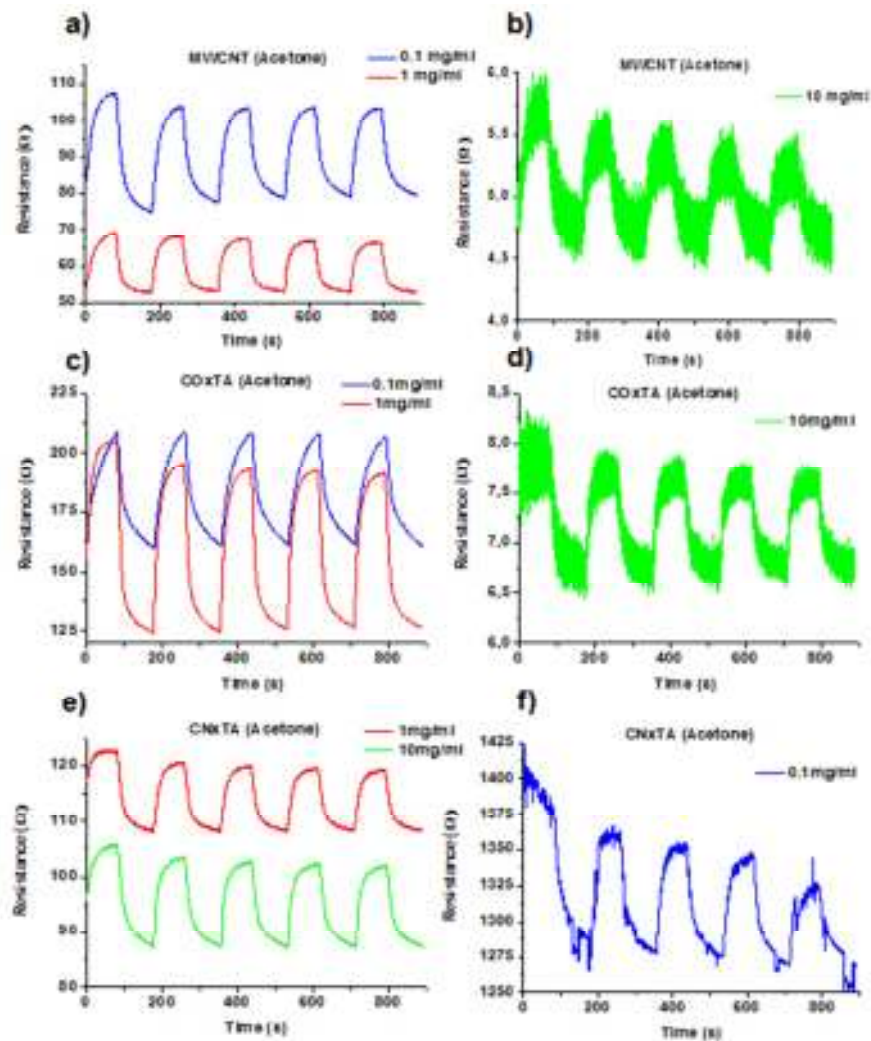


Figura 2.5.7. Gráficas de resistencia de los sensores en presencia de acetona para diferentes nanotubos y concentraciones: a, b) MWCNTTA c, d) COxTA e, f) CNxTA, los intervalos de la medición de la resistencia se puede observar en la tabla 6.2. Dependencia entre la cantidad de nanotubos se observa, el cambio de la resistencia y susceptibilidad a un cierto tipo de gas, donde una mayor concentración de nanotubos de carbono sobre la superficie del sustrato se corresponde con una menor resistencia.

Muestra\Concentración	0.1mg/mL	1mg/mL	10mg/mL
MWCNTTA	74.5-108Ω	52.1-69.2Ω	4.53-5.96Ω
COxTA	160.68-209.27Ω	124.008-203.62Ω	6.44-8.19Ω
CNxTA	1266.75-1409.11Ω	107.77-122.61Ω	87.30-105.91Ω

Tabla 2.5.1. Tabla correspondiente con los valores de la resistencia resultante de la medición efectuada en una atmósfera de acetona y de argón como purga, el mayor valor está en presencia de gas argón y el valor menor es para la acetona.

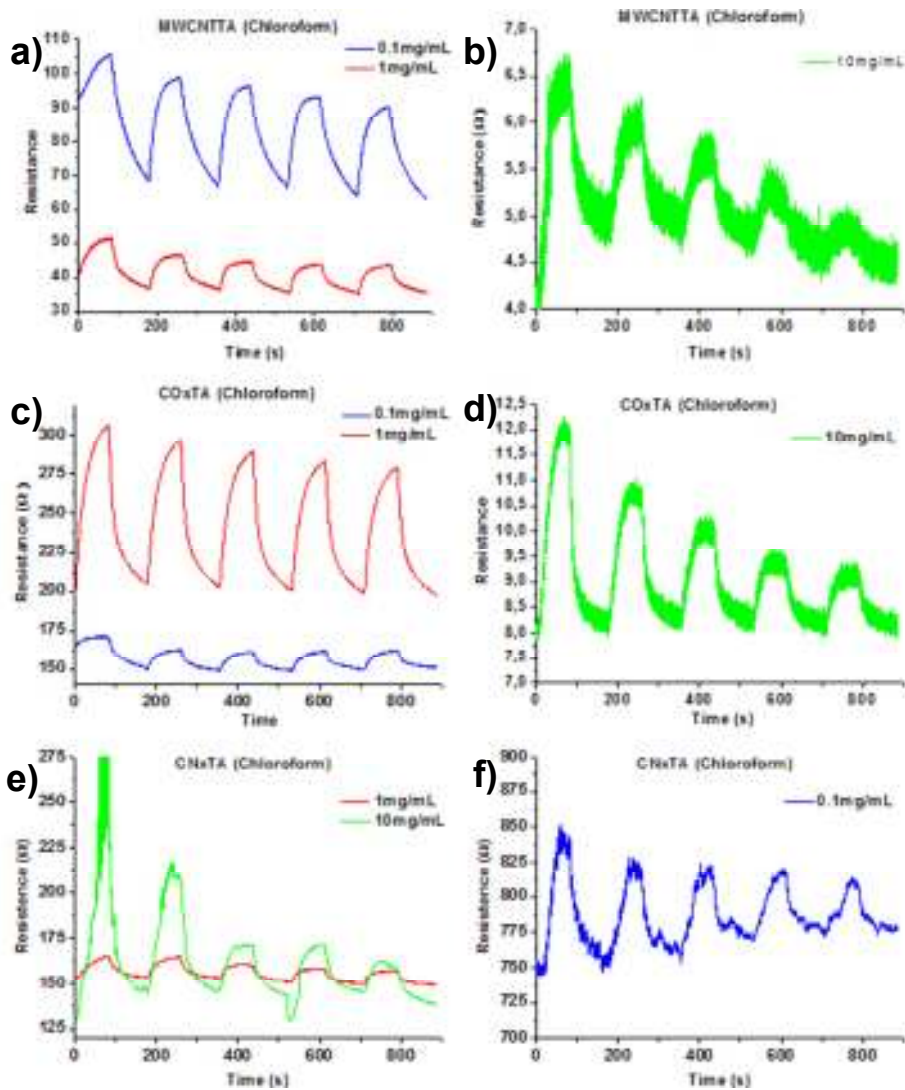


Figura 2.5.8. Los resultados del sensor de la resistencia con un ambiente cloroformo para diferentes nanotubos y concentraciones. a, b) MWCNTTA c, d) COxTA and e, f) CNxTA.

Muestra\Concentración	0.1mg/mL	1mg/mL	10mg/mL
MWCNTTA	67.95-105.84 Ω	36.53-51.35 Ω	4.69-6.71 Ω
COxTA	150.6-171.35 Ω	204.1-306.95 Ω	7.967-12.21 Ω
CNxTA	750.61-847.38 Ω	148.84-165.03 Ω	138.73-272.54 Ω

Tabla 2.5.2. Tabla correspondiente con los valores de la resistencia resultante de la medición efectuada en una atmósfera de cloroformo y argón de purga, el mayor valor está en presencia de gas argón y el valor menor es para el cloroformo.

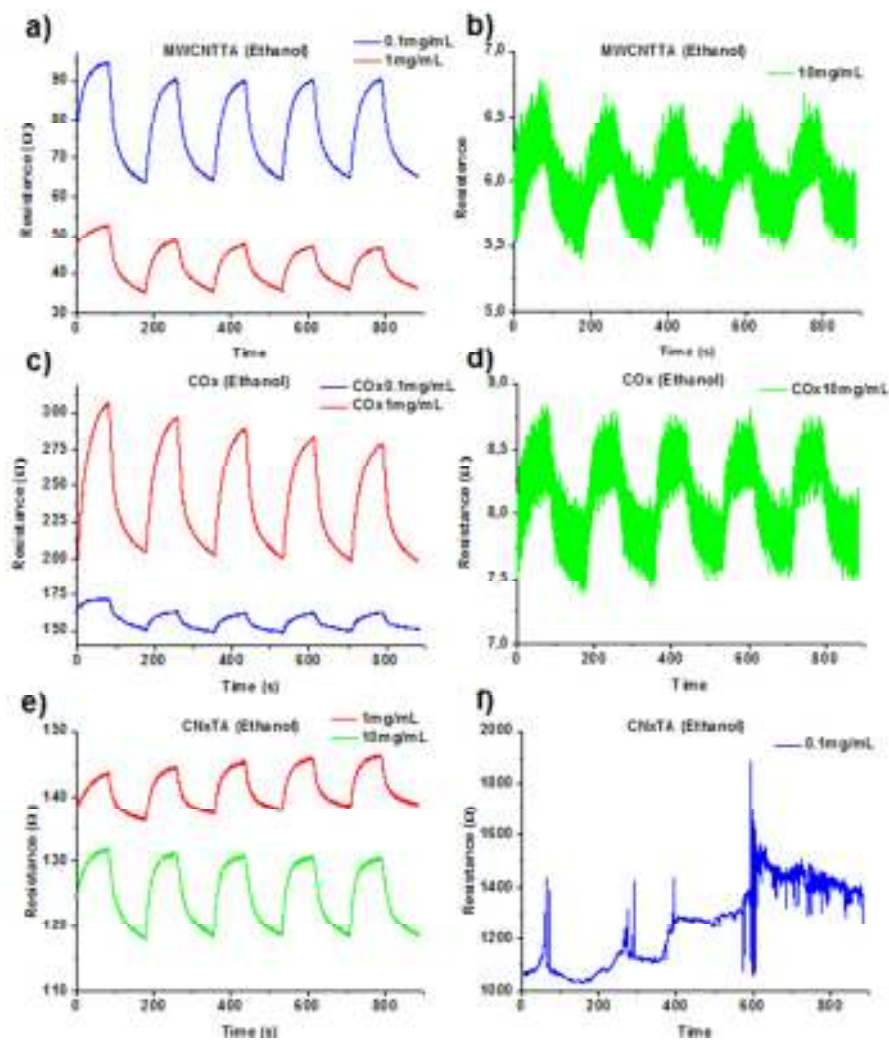


Figura 2.5.9. Resultados de sensor de resistencia para el gas de etanol para diferentes nanotubos y concentraciones. a, b) MWCNTTA. c, d) COxTA e, f) CNxTA.

Muestra\Concentración	0.1mg/mL	1mg/mL	10mg/mL
MWCNTTA	63.76-94.69Ω	35.27-52.89Ω	5.47-6.77Ω
COxTA	150.6-172Ω	205-306.95Ω	7.40-8.78Ω
CNxTA	1034.88 -1875.97Ω	136.39-144Ω	117.84-132.09Ω

Tabla 2.5.3. Tabla correspondiente con los valores de la resistencia resultante de la medición efectuada en una atmósfera de argón etanol y de purga, el mayor valor está en presencia de gas argón y el valor menor es para el etanol.

Para ver el espesor de los diferentes tipos de sensores se tomaron imágenes de AFM, las cuales se muestran en la Figura 2.5.10 con sus respectivos espesores en la Tabla 2.5.4.

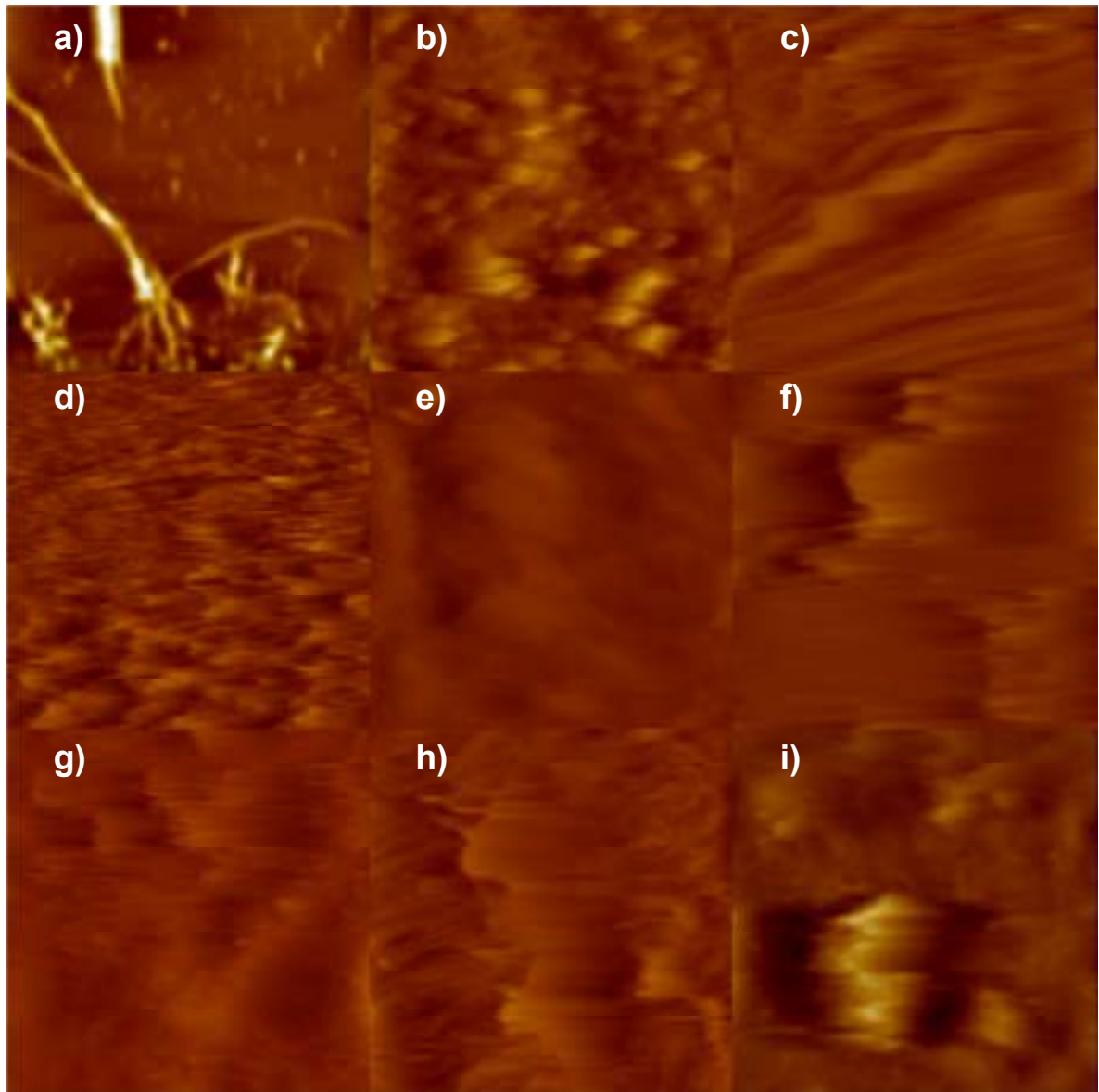


Figura 2.5.10. Imagen de AFM de la superficie de los diferentes sensores para MWCNTTA a) 0,1 mg, b) 1 mg y c) 10 mg; COxTA d) 0.1mg, e) 1mg, f) 10mg; CNxTA g) 0.1mg, h) 1mg, i) 0.1mg, donde es posible observar una superficie corrugada en todas las muestras, sin embargo, en la muestra corresponden a MWCNTTA con 0,1 mg es posible encontrar nanotubos separados de carbono alrededor de la superficie en algunos casos. Todas las imágenes se corresponden con un tamaño de $15\mu\text{m}^2$.

Muestra\Concentración	0.1mg/mL	1mg/mL	10mg/mL
MWCNTTA	251.70nm	521.13nm	544.09nm
COxTA	270.35nm	559.67nm	580.81nm
CNxTA	150.03nm	161.01nm	794.07nm

Tabla 2.5.4. Medidas de espesor medio en el AFM para todas las muestras, en donde es evidente que para altas concentraciones de nanotubos de carbono existe un mayor espesor, siendo este espesor principalmente regular para las muestras de 1mg/mL y 10mg/mL.

2.5.2 Biosensores para la detección de CS₂

La excelente distribución y pequeño diámetro de las nanopartículas de Ag en nuestros nanocompuestos los hacen un material interesante para diversas aplicaciones, tales como la detección de gas. Por lo tanto, hemos complementado nuestros estudios mediante el análisis de las capacidades de detección CS₂ de los compuestos híbridos de CNx decorados con NPs de Ag.

2.5.2.1 Método Experimental

Materiales

CNx biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag tanto con y sin tratamiento ácido, así como CNx tal cual fueron sintetizadas y CNx tratados en ácido, previamente descritos fueron utilizados para esta parte.

Preparación de los biosensores

Para la síntesis de nanotubos de carbono, éstos se sintetizaron por CVD.

Para el tratamiento ácido de los nanotubos de carbono, todos los nanotubos de carbono diferentes se mezclaron en una solución de H₂SO₄: HNO₃ en las condiciones mencionadas previamente en 2.1.2. Mientras que los CNx decorados con nanopartículas de Ag, se prepararon como se describió previamente en 2.3.1.

Para diferentes tipos de sensores de CS₂, se prepararon varias soluciones consistentes en agua desionizada con CNx. Cuatro diferentes dispositivos de detección se fabricaron sobre sustratos de silicio (~ 1 cm²) por recubrimiento por inmersión, mediante el uso de la suspensión acuosa (~ 1mg/ml) de: 1) CNx, 2) CNx biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag, 3) CNx tratados en ácido, y 4) CNx tratados en ácido biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag. Las suspensiones se obtienen por tratamiento con ultrasonidos con una punta ultrasónica durante 5 minutos. Después, los sustratos de silicio son tratados con calor durante 24 horas a 80 °C, y las uniones eléctricas se realizaron a través de la pintura de plata y cables de cobre.

2.5.2.2 Caracterización

Las mediciones de detección se llevan a cabo utilizando un SourceMeter (Keithley) con LabVIEW. La capacidad de detección se prueba mediante la colocación de las muestras en el interior de un tubo de cuarzo con una temperatura y atmósfera controladas. Dos canales se utilizan para introducir el CS₂ y el gas argón, esta última utilizada para purgar la cámara y limpiar las películas de nanotubos. Dos intervalos de exposición diferentes se utilizan a 80s para detectar el gas CS₂ y 100s para purgar con gas argón, este proceso se repite para cinco ciclos por lo menos.

Se han preparado cuatro tipos diferentes de sensores, y a continuación, se registró la resistencia eléctrica como función del tiempo durante la exposición al gas CS₂, los resultados se representan en la Figura 2.5.11 con su respectiva en la Tabla 2.5.5. De la Figura 2.5.11 se observó que la adsorción de gas CS₂ tiende a disminuir la resistencia eléctrica de la película de los nanotubos. La reducción de la resistencia eléctrica (ΔR) se debió a la presencia de gas CS₂, el cual depende fuertemente del sistema híbrido, donde los cambios de ΔR se observan como sigue: CNx tratados con ácido biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag (8,93%) > CNx biotinilizados decorados con nanopartículas de Ag (6,35%) > CNx (3,17%) > CNx tratados con ácido (1,98%). Todos los híbridos de CNx biotinilizados decorados con NPs de Ag muestran una mejor respuesta, en comparación con los nanotubos sin NPs de Ag, mostrando en todos los casos una pequeña quimisorción en la respuesta del sensor.

Curiosamente, el material con el mejor rendimiento son los CNx tratados en ácido biotinilizados decorados con NPs de Ag, y no los CNx biotinilizados decorados con NPs de Ag, debido a la mayor cantidad de contenido de plata. Este peculiar comportamiento sugiere que el gas CS₂ está interactuando más débilmente en nanotubos biotinilizados probablemente debido a que la presencia de moléculas de biotina rodearon las NPs de Ag, y de este modo minimizaron la adsorción de gas CS₂, aunado a la cantidad de sitios reactivos de los nanotubos con tratamiento ácido junto con las nanopartículas de Ag. Estos resultados están en buen acuerdo con nuestros cálculos DFT que indica la interacción preferencial con la NPs de Ag.

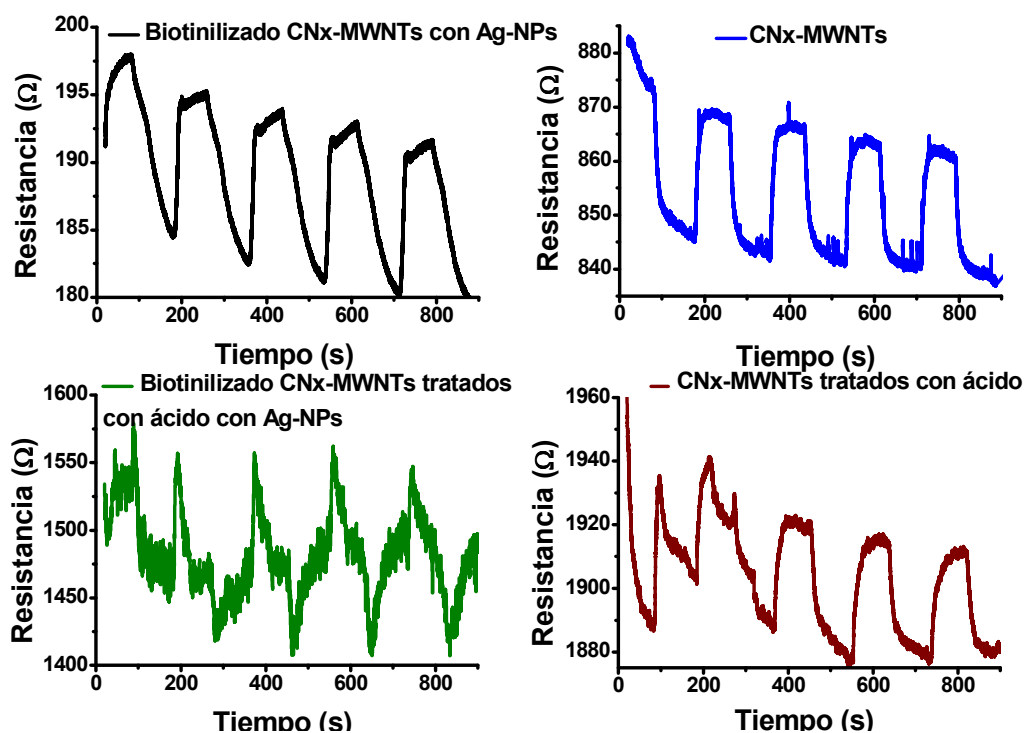


Figura 2.5.11. La resistencia eléctrica en presencia de CS₂ para a) CN_x, b) CN_x biotinilizados decorados con NPs de Ag, c) CN_x tratados con ácido y d) CN_x tratados con ácido biotinilizados decorados con NPs de Ag-PN.

Muestra	Promedio de Resistencia eléctrica antes de su exposición al gas CS ₂ (Ω)	Promedio de Resistencia eléctrica después de su exposición al gas CS ₂ (Ω)	ΔR después de ser expuesto al CS ₂ (%)
CN _x	868.98	841.45	3.17
CN _x biotinilizados decorados con NPs-Ag	194.03	181.72	6.35
CN _x tratados en ácido	1923.61	1885.58	1.98
CN _x tratados en ácido biotinilizados decorados con NPs-Ag	1560.53	1421.20	8.93

Tabla 2.5.5. Tabla correspondiente con los valores de la resistencia resultante de la medición realizada en la atmósfera CS₂ y purga de argón, el mayor valor está en presencia de gas argón y el valor menor es para el gas CS₂.

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

Por otra parte, cabe mencionar que también se realizaron mediante el este mismo arreglo de nanotubos con y sin biotina se diseñaron sensores para la detección de avidina (Figura 2.5.12) mediante el uso del sistema anteriormente mencionado, con una solución de agua desionizada y avidina con una concentración de 50 mL por 5 mg de avidina, a este tipo de sensores se les comparo tanto su respuesta con sensores a partir de CNx con agua desionizada, ambos debido a los resultados anteriores se colocaron en una concentración de 0.1 mg/mL y también se analizó su respuesta ante la presencia de agua desionizada sin avidina.

Para este caso, la detección de la avidina en forma de gas se hizo uso de 5 ciclos, los cuales consistían en la presencia del gas a detectar con 100 segundos de su presencia, seguido de la presencia de gas argón para la limpieza de los sensores, el cual consistió en 100 s de lo anterior, no obstante no se obtuvo una respuesta satisfactoria.

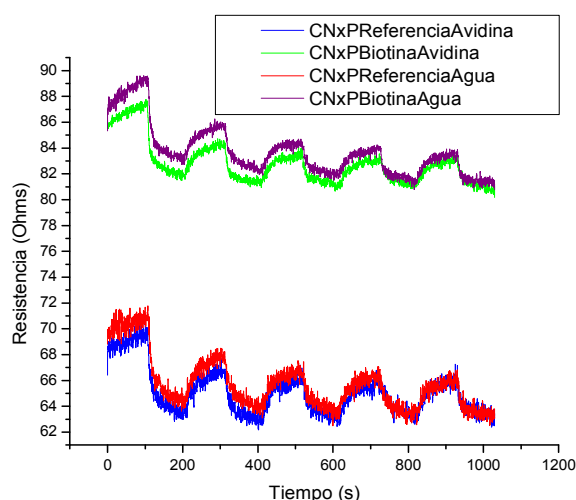


Figura 2.5.12. Resultados de sensores basados en CNx biotinizados y sin biotinizar, donde ambas respuestas ante la presencia de agua o avidina no muestran un comportamiento claro para diferenciar entre dichas soluciones.

2.5.3 Detección de Glucosa por COx con Nanotubos de Carbono decorados con Nanopartículas de Cu

En esta apartado, se analizó la funcionalización de COx con NPs de Cu oxidados con H₂O₂ e irradiación UV, el cual se presentó previamente en 2.3.2, el cual es fácilmente dispersable en agua. Con el fin de evaluar sus características analíticas y catalíticas, el material híbrido sintetizado se utilizó para la reducción de hidratos de carbono en un

medio acuoso, con el fin de mejorar la detección de diferentes carbohidratos, incluyendo la glucosa, fructosa y sacarosa a través de la electroforesis capilar.

2.5.3.1 Método Experimental

Materiales

Sacarosa, D-glucosa y D-fructosa fueron obtenidos de Supelco Analytical, se prepararon en solución acuosa a 500 ppm.

Capilares de sílice de 75 micras (diámetro interior) fueron adquiridos de Polymicro Technologies.

Preparación de los capilares

Estos fueron cortados en pedazos con una longitud total de 58 cm (48 cm de longitud efectiva). Nuevos capilares se acondicionaron con hidróxido de sodio con 1 M (10 min, 20 psi) y agua Milli-Q (5 min, 20 psi). Capilares de sílice fundida se lavan con NaOH 0,1 M durante 10 min, a continuación, el agua Milli-Q fluía durante 3 min, y finalmente 75 mM NaOH BGE durante 7 min, a 20 psi. Muestras de hidratos de carbono que consiste en fructosa, glucosa y sacarosa se diluyeron en agua Milli-Q a 500 ppm, y se inyectaron en 0,5 psi dentro del período de 10 s. Las separaciones se llevaron a cabo a un voltaje constante de 12 kV y la temperatura de cassette de 20 °C. COx, oxdCOx y Cu₂min (0,003-0,008 mg concentraciones / ml) se dispersaron en NaOH a 75 mM usando un sonicador de sonda de 6 mm (modelo VCX-130-130 W desde Biotech) durante 10 min a 60 Hz.

2.5.3.2 Caracterización

Para los experimentos de electroforesis capilar (CE), estos se llevaron a cabo utilizando un sistema de PA-800plus de Beckman Coulter equipado con un detector DAD, fijado a 265 nm.

Tres hidratos de carbono (sacarosa, glucosa y fructosa) fueron seleccionados como analitos de interés para este trabajo. Sin embargo, su análisis en medios acuosos por CE con detección UV ha sido un reto debido a la falta de métodos de detección sensibles, debido a la ausencia de carga a pH neutro y la ausencia de grupos cromóforos no

derivados [10]. En este contexto, se han propuesto algunas estrategias con el fin de superar estos problemas [11]. Entre esos métodos reportados en la literatura para separar y detectar los hidratos de carbono no derivados, un BGE acuoso a base de NaOH ha sido seleccionado como referencia. Este BGE favorece la ionización de los azúcares debido a su hidrólisis catalizada en condiciones alcalinas [12, 13]. Iones de hidróxido inician la retirada del protón de hidroxilo anomérico, seguido de la apertura del anillo que produce su enolización, ganando así aniones con carga negativa enediolate. La absorbancia de los grupos carbonilo conjugados será más alto que el azúcar original, permitiendo su detección por UV-VIS en 265-270 nm [14, 15], y ser separados fácilmente por CE. Por otra parte, a partir de enoles también es posible producir una gran variedad de productos oxidados en un medio alcalino [13].

En este trabajo, la separación de los hidratos de carbono utilizando el convencional BGE ha sido comparada con la producida por dispersiones de COx, oxdCOx (sin Cu-NP) y del material híbrido sintetizado oxdCOx-CuNP en NaOH como BGEs. Muestras de COx, oxdCOx y Cu2min se dispersaron en 75 mM de NaOH BGE en un intervalo de concentración de 0,003 - 0,008 mg/ml. Este intervalo de concentración se seleccionó de acuerdo con los rangos publicados previamente [16, 17], y Cu2min fue elegido debido a que forma dispersiones homogéneas, y debido a la alta cantidad de Cu anclado de manera eficiente en la superficie de nanotubos de carbono. Los datos más pertinentes, que corresponden a la concentración de 0,008 mg / ml de nanotubos de carbono se muestran en la Figura 2.5.13.

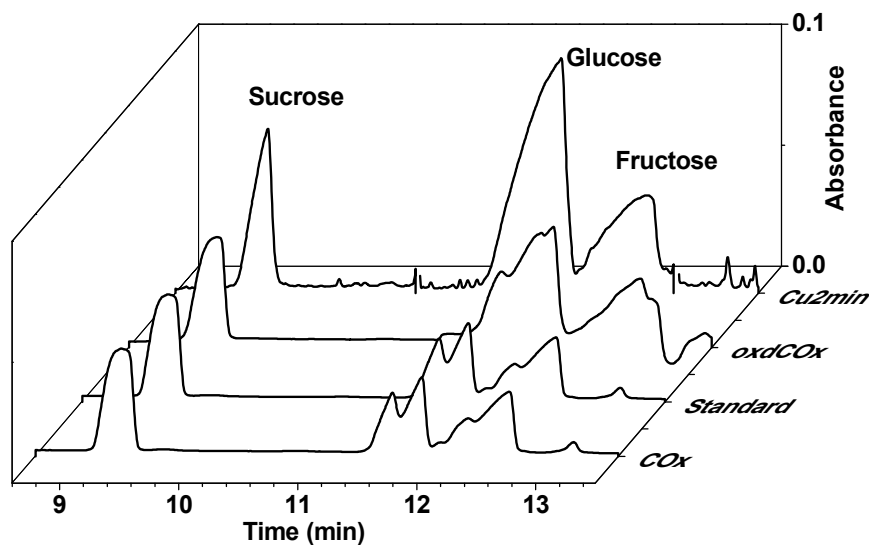


Figura 2.5.13. Sacarosa, glucosa, y fructosa a 500 ppm fueron separados utilizando BGEs como la solución acuosa patrón 75 mM NaOH y la misma solución acuosa que contiene 0,008 mg / ml de COx, oxdCOx o Cu2min como se indica en el eje.

El uso de oxdCOx en el BGE conduce a una mejora de la sensibilidad de la glucosa y la fructosa en comparación con el medio de BGE sin nanotubos de carbono. Sin embargo, como se observa en la Figura anterior, el resultado más impresionante aparece con la muestra Cu2min, lo que aumenta la sensibilidad en la detección de los tres hidratos de carbono por un factor de aproximadamente de 5. La mejora de la sensibilidad se puede atribuir a un efecto de catálisis heterogénea de NPs-Cu sobre la hidrólisis de glucosa en la producción de aniones enolato en un medio alcalino como productos de fragmentación [12].

Otros efectos sinérgicos sobre la oxidación de la glucosa en solución alcalina se han descrito en otra combinación de nanoestructuras y NPs-Cu de carbono, incluyendo Cu-grafeno [18, 19]. El mecanismo no se entiende bien, aunque se ha propuesto que el par Cu (III) / Cu (II) podrá participar como una transferencia de mediador de electrones. Sin embargo, la presencia de iones de Cu es difícil de aceptar en nuestro sistema debido a la encapsulación de NPs-Cu con capas de grafito. Con el fin de verificar que la mejora de la sensibilidad sólo se atribuye a la presencia de NPs-Cu y no a los defectos de superficie creados durante el proceso de oxidación; se indujo a la creación de más defectos en oxdCOx por calentamiento de la muestra a 500 ° C durante 1 h en una atmósfera de N₂, pero no se detectaron cambios significativos en el electroforegrama (Figura 2.5.14).

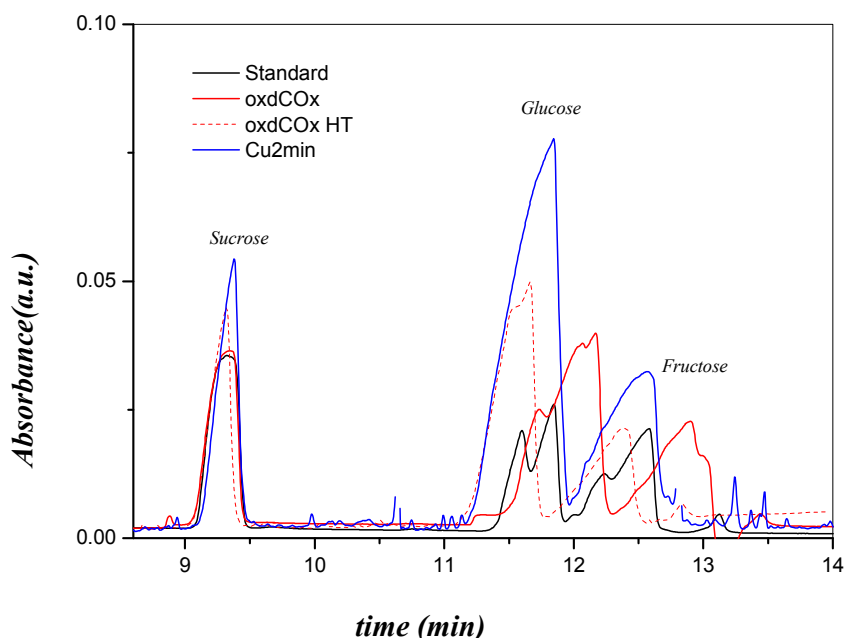


Figura 2.5.14. Electroforegrama de sacarosa, glucosa, fructosa añadiendo COx (línea de color negro), oxdCOx (línea roja), oxdCOx recocido (línea de puntos de color rojo) y Cu2min COx-CNT (línea azul) dispersos en BGE.

2.5.4 Películas delgadas de Nanotubos de Carbono como fotoresistores

Para esta sección el arreglo usado en la detección de gases de la sección 2.5.1 de este capítulo fue la bases para evaluar la fotorespuesta de los diferentes tipos de nanotubos de carbono: MWCNT, COx y CNx con y sin partículas de TiO₂ para su estudio como fotosensor para la detección de la luz. En este dispositivo, los nanotubos de carbono para la detección de la luz fueron incrustados en una película sobre un sustrato de silicio.

Como antecedentes para este apartado, se puede mencionar que los nanotubos semiconductores pueden actuar como fotodetectores a nanoescala [20], no obstante no se ha investigado si el efecto de dopaje en la superficie de los nanotubos pueden tener alteraciones relevantes para su estudio; en si estas propiedades como fotodetectores a su vez pueden desencadenar en aplicaciones para celdas solares, donde el área de tamaño y la eficiencia son importantes [21].

Los fotodetectores pueden basarse en una variedad de efectos físicos como en el cambio de la temperatura debido a la iluminación con cierta longitud de onda, la cual a su vez producirá una respuesta eléctrica, ejemplo de esto sería las termópilas, bolómetros y detectores piroeléctricos. También están los efectos debido a los fotones absorbidos por un material semiconductor; así como los electrones y huecos fotogenerados que producen una corriente o voltaje a través del dispositivo, en este caso ejemplo de esto son principalmente los diodos Schottky [22].

Aunque el comportamiento fotoeléctrico de un solo CNT ha sido ampliamente investigado, ha sido un desafío implementarlo en una matriz de fotosensor basado en nanotubos. Además, de que los CNT tienen una amplia gama de detección de longitud de onda de la luz (entre 354 a 2480 nm [23]), y se puede aplicar para detectar la luz infrarroja [24] .

De todo lo anterior por lo tanto es de vital importancia entender el efecto de la estructura y las propiedades de la nanotubos ante la presencia de irradiación de cierta longitud de onda. En sí sistemas como los nanotubos de carbono (1D) los cuales presentan interacciones tipo π en su estructura, se espera que existan mayores efectos debido a esta irradiación cuando se produce un campo orientado a lo largo del eje de los

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

nanotubos [25]; encontrándose en la literatura para este caso experimentos en conjuntos de nanotubos de carbono con el campo dirigido perpendicular al eje de los nanotubos [26, 27].

También se ha observado que los nanotubos semiconductores puede actuar como un fotodetector a escala nanométrica convirtiendo la luz en una voltaje [28, 29]. Aquí el principio de operación es que los fotones, por encima de la banda prohibida generan excitones en los nanotubos, lo cual a su vez puede decaer en electrones y huecos libres. Dichos electrones y huecos están separados, bien por un campo externo o interno como se puede ver las barreras tipo Schottky [30], uniones tipo p-n [28], o defectos [29].

Películas de nanotubos de carbono también producen una fotocorriente, pero el mecanismo la detección de fotodetectores se basa en algunos casos en su naturaleza térmica, es decir, bolométrica [31], a diferencia de nanotubos individuales.

De todo lo anterior, por lo tanto la desintegración de los nanotubos excitados calienta la red de los nanotubos de carbono, lo cual genera un cambio en la temperatura el cual afecta fuertemente la resistividad debido a la presencia de uniones de CNT-CNT, es decir, que se basa en la descomposición no radiactiva del nanotubo excitado.

Por lo que en la literatura a fin de optimizar la respuesta de las películas de nanotubos de carbono, estas se suspenden entre dos electrodos y se enfrían, es decir, la resistencia disminuye para aumentar la temperatura [31].

En películas de nanotubos de carbono que están suspendidas entre dos electrodos, se observa la calefacción actuando la película como un bolómetro [31], donde el calor y el flujo de corriente están fuertemente limitados por uniones tubo-tubo.

La conductividad eléctrica de un material depende del número de portadores en la banda de conducción. En un semiconductor, a baja temperatura la mayor parte de los electrones están en la banda de valencia, última capa, y se comporta casi como un aislante. Pero al aumentar la temperatura y con ella la agitación de los electrones, dado que las bandas de valencia y de conducción están próximas, (a diferencia de lo que sucede en un aislante), cada vez hay más electrones que saltan de la banda de valencia a la banda de conducción, aumentando la conductividad. Si el semiconductor está dopado este salto es aún más fácil. La energía necesaria para producir el salto puede venir de otras fuentes externas además del calor, como puede ser una radiación óptica o una tensión eléctrica. En el caso de la radiación óptica, su energía, E , y frecuencia, f , están relacionadas mediante la expresión:

$$E=hf$$

, donde $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ W s}^2$ es la constante de Planck.

Un sensor de luz mide la cantidad de luz que llega a una celda fotoeléctrica. La resistencia es baja con luz y alta con oscuridad. Estos sensores requieren de un componente emisor que genera la luz, y un componente receptor que detecta la luz generada por el emisor.

No obstante como veremos aquí el tipo de respuesta que se muestra en nuestros fotosensores no se deben a este tipo de efectos bolométricos debido a un cambio de la temperatura se pueden descartar, dominando de esta manera la fotoconductancia en los nanotubos de carbono, ya que ocurren en tiempo de milisegundos [31].

2.5.4.1 Método Experimental

Preparación

Para diferentes tipos de fotosensores, al igual que para los sensores de gas, todos se prepararon usando varias concentraciones de nanotubos tratados en ácido y agua desionizada, siguiendo el mismo procedimiento de la parte 2.2 de este capítulo.

2.5.4.2 Caracterización

Con respecto a las medidas de los sensores, éstos se realizaron con el uso de LabVIEW como programa de controlador, en donde la muestra se conectó a una fuente de voltaje/corriente (Keithley) y con una lámpara de 80 Lumens y un flash de cámara fotográfica, fueron usadas como fuente de luz. Los diferentes sensores fueron expuestos cada 50s a un destello del flash y durante 50s se mantenía la fuente de luz de 80 Lumens y, finalmente la fuente de voltaje devolvió el valor de la resistencia a la PC para obtener su gráfica y el comportamiento del sensor.

Para estudiar el comportamiento de los diferentes fotosensores basados en películas de nanotubos de carbono con tratamiento ácido a varias concentraciones se estudió su respuesta ante una fuente de luz de una lámpara LED de 80 Lumens (Figura 2.5.15) con su correspondiente Tabla (Tabla 2.5.6) de cambios de resistencia, también se evaluó su respuesta ante pulsos de un Flash de cámara fotográfica aplicada cada 50 segundos

sobre la muestra (Figura 2.5.18 y Tabla 2.5.7). Existiendo mejores valores para la detección de flash con un mayor cambio de resistencia provocado por los nanotubos de carbono, principalmente los CNx, los cuales al estar dopados presentan una mayor sensibilidad a la radiación.

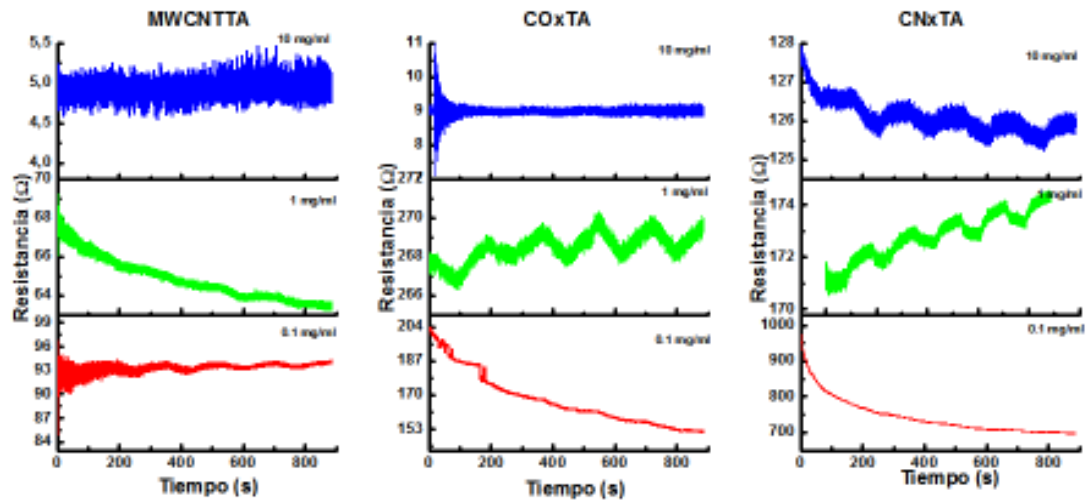


Figura 2.5.15. Resultados del fotosensor para una fuente de luz de lámpara LED de 80Lumens, donde se representan la respuestas para MWCNTTA, COxTA, CNxTA, MWCNTTATiO₂, COxTATiO₂ y CNxTATiO₂.

Muestra	0.1mg/mL	1mg/mL	10mg/mL
MWCNTTA	0.704	0.732	N/A
COxTA	N/A	1.09	0.025
CNxTA	N/A	0.434	0.606

Tabla 2.5.6. Tabla correspondiente con los valores del cambio de resistencia resultante de la medición efectuada cuando se expuso la muestra en una lámpara LED de 80 Lumens cada 50s.

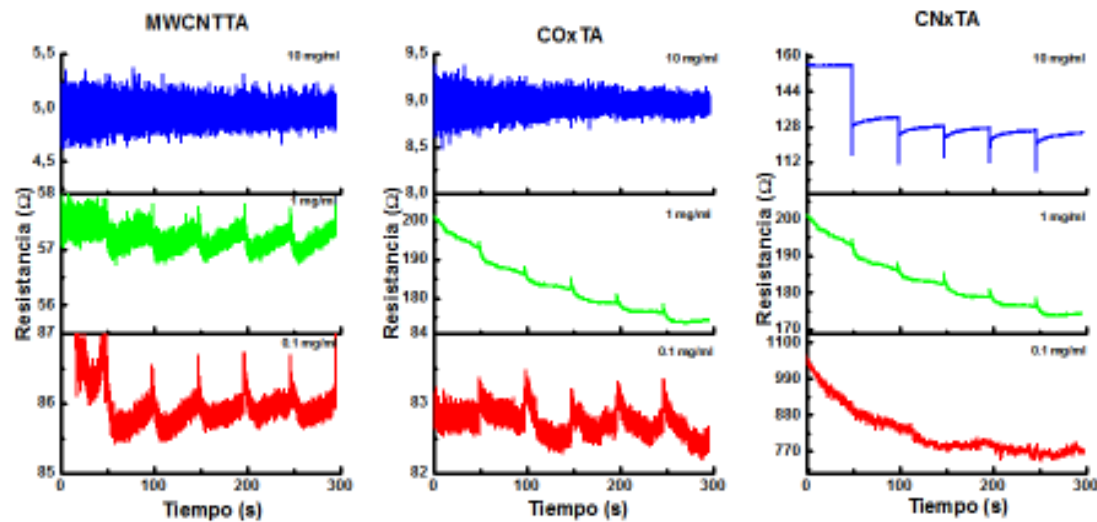


Figura 2.5.16. Resultados de fotosensor para una fuente de flash de una cámara fotográfica, donde se representan las respuestas para MWCNTTA, COxTA, CNxTA, MWCNTTATiO₂, COxTATiO₂ y CNxTATiO₂.

Muestra	0.1mg/mL	1mg/mL	10mg/mL
MWCNTTA	0.882	0.436	N/A
MWCNTTATiO ₂	0.75	1.278	N/A
COxTA	0.554	2.298	N/A
COxTATiO ₂	N/A	0.586	0.266
CNxTA	20.51	2.292	22.118
CNxTATiO ₂	44.89	2.08	22.8

Tabla 2.5.7. Tabla correspondiente con los valores de la resistencia resultante de la medición efectuada cuando se expuso la muestra en una fuente de flash cada 50s.

2.5.5 Nanocompuestos poliméricos basados en grafeno oxidado y su respuesta e interacción como fotosensor de laser verde y rojo, además de su respuesta como emisor de campo

El grafeno ha atraído gran interés desde su descubrimiento en 2004 por Geim y Novoselov [32]. Sus excelentes propiedades mecánicas (módulo de Young $\sim 1\text{TPa}$ y fuerza 130GPa [33]), eléctricas (efectos cuánticos hall [34], la movilidad del grafeno suspendido $230,000\text{ cm}^2\text{Vs}$ [35]), conductividad térmica (entre $3080\text{-}5150\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [36]) y las propiedades ópticas [37] lo hace un material prometedor para una variedad de aplicaciones en áreas como celdas solares [38], almacenamiento de energía [39], sensores [40] y nanocompuestos [41].

No obstante hasta el momento no se han realizado experimentos a fin de evaluar las propiedades fotoópticas del grafeno en matrices poliméricas en bulto, como es el presentado en esta sección.

Para esto se tiene que el grafeno como fotodetector pueden trabajar en un rango de longitudes de onda mucho más amplio que los detectores convencionales a causa de su independencia de longitud de onda [42]. Además de que se puede obtener una respuesta ultrarrápida debido a su alta movilidad. Estas propiedades hacen que el grafeno pueda aplicarse en celdas solares, como electrodo transparente, material fotoactivo y transporte de carga [42].

2.5.5.1 Método Experimental

Preparación de Fotosensores

Sensores se prepararon cortando un pequeño rectángulo de la muestra de prensado en caliente y colocándolo en un portaobjetos de vidrio previamente cubierto con dos piezas de papel de aluminio que actúan como electrodos. La muestra estaba pegada a los electrodos con pintura de plata. Una imagen de los sensores se presenta en la Figura 2.5.17.



Figura 2.5.17. Imagen fotográfica del fotosensor usados para esta sección.

Finalmente como se verá más adelante en este capítulo también se realizaron imágenes de los hilos obtenidos de las muestras para ver su comportamiento como emisores de campo, dichos hilos fueron obtenidos mediante un soldador en donde el polímero por la acción de la temperatura se reemblandeció dando como resultado hilos.

2.5.5.2 Caracterización

Imágenes de los hilos de los diferentes polímeros fueron observadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido a fin de ver su área y realizar los cálculos correspondientes a la emisión de campo, para esto se puede observar en la Figura 2.5.18.

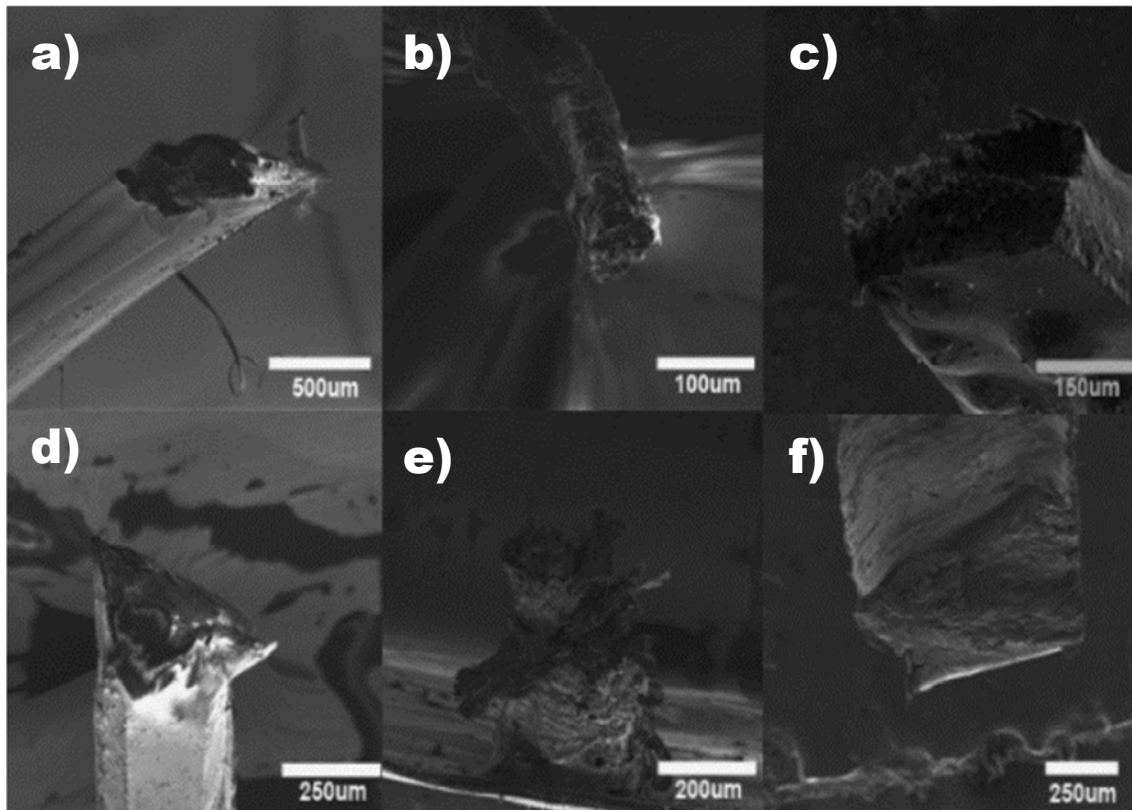


Figura 2.5.18. Imagen SEM de las muestras en las que se aplicaron las medidas de emisión de campo, a) PS, b) PSGOx, c) PSGOxTiO₂, d) PVDF, e) PVDFGOx y f) PVDFGOxTiO₂.

Tras someter las probetas a una prueba para medir su resistencia eléctrica utilizando 5V como fuente de alimentación, se obtuvieron los siguientes resultados de resistencia, para las muestras de 1 cm², mostrados en la Tabla 2.5.8.

Muestra	Resistencia Eléctrica (Ω)	Muestra	Resistencia Eléctrica (Ω)
PS	134049817	PVDF	330397332
PS GO _x	306,856	PVDF GO _x	975,3135
PS GO _x TiO ₂	16976,4742	PVDF GO _x TiO ₂	580,6844

Tabla 2.5.8. Valores de Resistencia Eléctrica para las diferentes muestras de nanocompuestos poliméricos.

El poliestireno como se sabe se utiliza, dentro de sus muchas aplicaciones, como material de relleno. Se le presupone por tanto un material aislante tal y como se puede apreciar en el valor tan elevado que presenta. Al funcionalizarlo con grafeno mejora su conductividad eléctrica drásticamente, aproximadamente 6 órdenes de magnitud.

Ocurriendo lo mismo para el PVDF que se presume un material piezoeléctrico según los XRD.

Como parte complementaria de este estudio de las propiedades eléctrica, se realizó otro ensayo el cual consistió en medir la propiedad fotoresistiva de dichos nanomateriales poliméricos (Figura 2.5.19) para ello se utilizaron 2 punteros láser, uno de color verde y otro rojo (con una longitudes de onda de 532nm y 650nm, respectivamente), ambos de 5mW de potencia.

Aquí las muestras son expuestas al haz del láser, lo que producirá una reducción en la resistividad, que volverá a reponerse tras dejar de ser irradiados por la incidencia del láser. El haz se mantendrá fijo durante 90 segundos, luego 90 segundos de reposo y así sucesivamente 5 veces. En todos los casos salvo en uno, se especificará más adelante, se comenzó con el láser rojo.

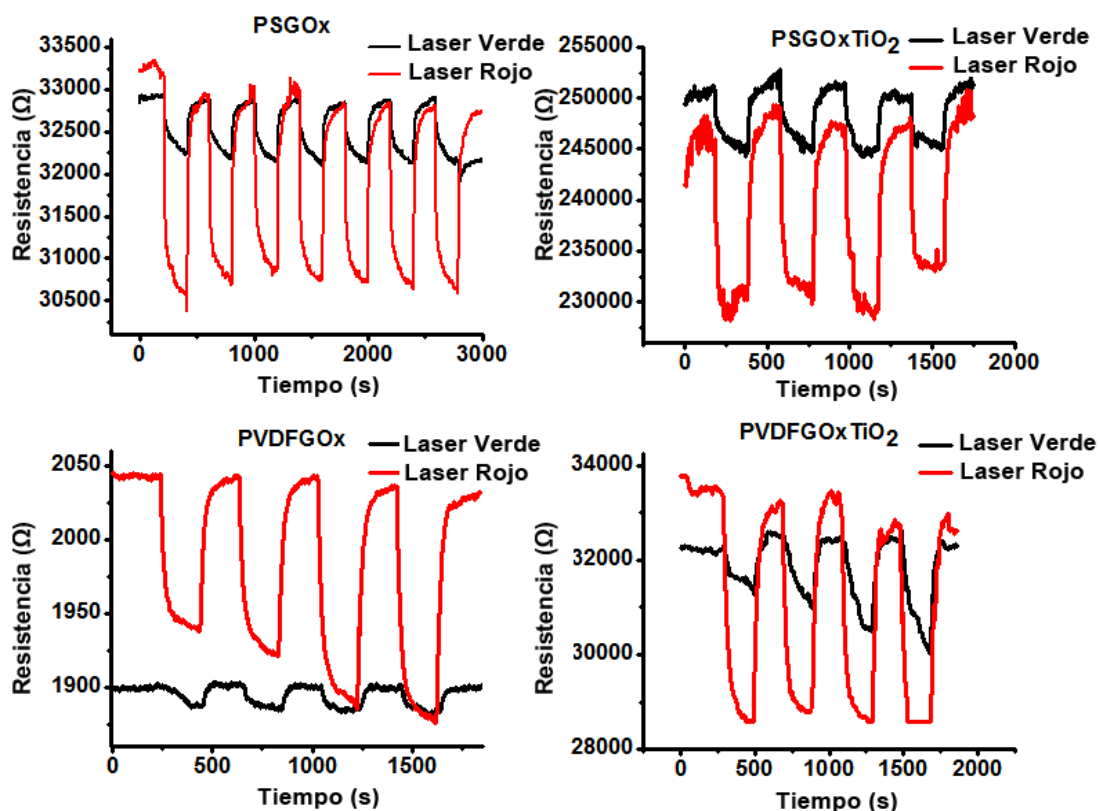


Figura 2.5.19. Respuesta del fotosensor para todos los nanocompuestos poliméricos cuando un láser rojo y verde se coloca sobre la muestra, cada ciclo corresponde al apagado y encendido del haz laser, respectivamente.

Para el poliestireno, el tener nanopartículas de TiO₂ y grafeno, incrementa en un orden de magnitud el valor de resistencia en comparación a no tenerlo, también influye en gran medida si el ensayo se realiza con la luz encendida o apagada. Lo que se

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

procura observar es como decae la resistencia al impresionarse con el haz del láser y en qué cantidad.

Por lo tanto que para la muestra con TiO_2 tras los 90 segundos la caída de resistencia oscila en torno a los $15\text{k}\Omega$ para el láser rojo con respecto a la muestra sin TiO_2 que decae tan solo $3\text{k}\Omega$. Para el láser verde la caída de la resistencia es mucho menor, quedando para la muestra con TiO_2 una caída de $5\text{k}\Omega$, mientras que para la muestra sin TiO_2 de 500Ω .

Para el PSGOxTiO_2 se realizó primero la prueba con el láser verde, para comprobar si cambiaba algo, y se puede observar cómo el láser ha cambiado la resistencia del material decrementando su resistencia eléctrica, estando los valores del haz verde por encima del haz rojo. Esto podría ser al efecto bolométrico por interacciones tipo grafeno-grafeno, ocasionando posiblemente la exfoliación total del grafeno oxidado tras aplicar el láser verde y se ha hecho más conductor tras aplicar el rojo. En la gráfica lo que se aprecia es un pequeño offset en el punto de partida del valor de resistencia. Sin embargo la exfoliación no es gradual en el caso del GOx con TiO_2 , tan solo se aprecia al comienzo de la medida, ya que puede que las nanopartículas impiden esta rápida propagación del efecto debido a la temperatura.

A continuación se muestra en la Tabla 2.5.9 los valores medios de los picos en cada caso, así como de los valores valles resultantes del proceso cíclico de los fotosensores.

Valores medios (ohmios)	PSGOx		PSGOxTiO ₂	
	Pico	Valle	Pico	Valle
Laser rojo	32900	30500	246000	230000
Laser verde	32800	32400	250000	245000

Tabla 2.5.9. Valores promedios correspondientes a la muestra del nanocompuesto de poliestireno.

Por otra parte, para obtener el rendimiento de este tipo de fotosensor flexible se realizó mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Pico} * \text{Valle}}{\text{Pico}} * 100 = \text{Cambio (\%) de resistencia}$$

De lo cual se obtiene lo que se aprecia en la Tabla 2.5.10.

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

Caída de resistencia (%)	PSGOx	PSGOxTiO ₂
Laser rojo	7.3	6.5
Laser verde	1.21	2

Tabla 2.5.10. Valores promedios del cambio de resistencia en %, correspondientes a la muestra del nanocompuesto de poliestireno.

Aquí se puede apreciar que la muestra con TiO₂ cuenta con un 6.5 % de variación mayor de su resistencia, en comparación con la muestra formada por PSGOx que es del 7.3%, por lo tanto en base al resultado obtenido, para aplicaciones con láser rojo es mejor este último mencionado. Mientras que para el láser verde en cambio sucede al contrario, la muestra con TiO₂ presenta un 0.8% más de variación.

Por otra parte, para el caso del PVDF se observó un comportamiento similar; en donde para el láser rojo, en ambas situaciones en primer lugar, con TiO₂ la caída de resistencia está sobre los 6kΩ, mientras que en el otro caso para el grafeno oxidado la caída es de 100Ω. Nuevamente tras aplicar el láser se observa la disminución de la resistencia eléctrica. Es en el caso sin TiO₂, para el láser verde, donde hay una mayor exfoliación observándose para todos los casos, aumentando su conductividad en 150Ω, con respecto a la primera medida con el láser rojo; mientras que la caída de resistencia en la muestra con TiO₂ está en torno a los 50Ω. Dichos resultados se detallan en las Tablas 2.5.11 y 2.5.12.

Valores medios (ohmios)	PVDF GOx		PVDF GOxTiO ₂	
	Pico	Valle	Pico	Valle
Laser rojo	2040	1940	33800	28500
Laser verde	1900	1870	32000	31000

Tabla 2.5.11. Valores promedios correspondientes a la muestra del nanocompuesto de PVDF.

Caída de resistencia (%)	PVDF GOx	PVDF GOxTiO ₂
Laser rojo	4.9	15.68
Laser verde	1.57	3.125

Tabla 2.5.12. Valores promedios del cambio de resistencia en %, correspondientes a la muestra del nanocompuesto de poliestireno.

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

Para este caso la muestra que contiene TiO_2 presenta un mayor cambio en su resistencia tras aplicar el láser rojo durante 90 segundos del orden de 15% de su resistencia total.

En conclusión, tras aplicar un láser se puede idear que el láser produce una exfoliación del grafeno lo que se traduce en un aumento en la conductividad. Independientemente de cuál se aplique antes o después, lo cierto es que el láser rojo al disponer de mayor longitud de onda provoca una disminución mayor en la resistencia eléctrica de las muestra.

Estudios demuestran lo descrito anteriormente y reseñan que una forma de extracción del grafeno de la superficie del grafito es mediante su exfoliación, utilizando un láser durante un determinado tiempo con un haz de una longitud de onda determinada. Ello por tanto crea una distribución de carga no equilibrada y es capaz de separar las capsas más superiores del grafeno oxidado no exfoliado por completo [43].

Cabe mencionar que debido a que el PVDF y PS presentaron propiedades eléctricas aislantes, estos análisis como fotosensores no se realizaron en dichas muestras.

Otra de las propiedades que se midió de estos nanocompositos poliméricos fue la emisión de campo de las muestras, donde se observó la radiación que emite a altos voltajes y a diferentes distancias.

Como es sabido, cualquier conductor eléctrico cargado genera un campo eléctrico asociado, que está presente aunque no fluya la corriente eléctrica. Cuanto mayor sea la tensión eléctrica, más intenso será el campo eléctrico a una determinada distancia del conductor. Los campos eléctricos son más intensos cuanto menor es la distancia a la carga y su intensidad disminuye rápidamente al aumentar la distancia.

Para este análisis, se extrajeron hilos de cada muestra y se pegaron sobre una hoja de papel de cobre, en donde la muestra, el cual sería el ánodo del ensayo. Se pone el cátodo a diferentes distancias, a saber 0.1, 0.5, 1, 2 y se le aplica voltaje. Aquella muestra que mejor venza la separación, tendrá mayor emisión.

Para el ensayo se han utilizado 6 hilos correspondientes a cada una de las muestras, las cuales fueron observadas por SEM como se mostró anteriormente en la Figura 2.5.20. Con el fin de distinguir la influencia los nanocompuestos poliméricos de grafeno de las propiedades de Emisión de Campo (FE, por sus siglas en ingles) de nuestros emisores, se realizaron diversas comparaciones a diferentes distancias que fueron de 0.1, 0.5, 1 y 2mm. Las curvas J-E para todos los nanocompuestos poliméricos se muestran en detalle para las diferentes distancias en la Figura 2.5.21.

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

Sin embargo primeramente se mostraran las gráficas correspondientes con la estabilidad de la muestra a largo tiempo (Figura 2.5.20), en donde se puede apreciar como el PS y PVDF presentan bajas corrientes parásitas con ruido en la señal, como era de esperarse debido a su propiedad como aislante, sin embargo cuando se le añade el GOx y GOxTiO₂ en estos polímeros hay un aumento substancial en la muestra, mostrándose los mejores valores para las muestras de PVDFGOx y PSGOxTiO₂.

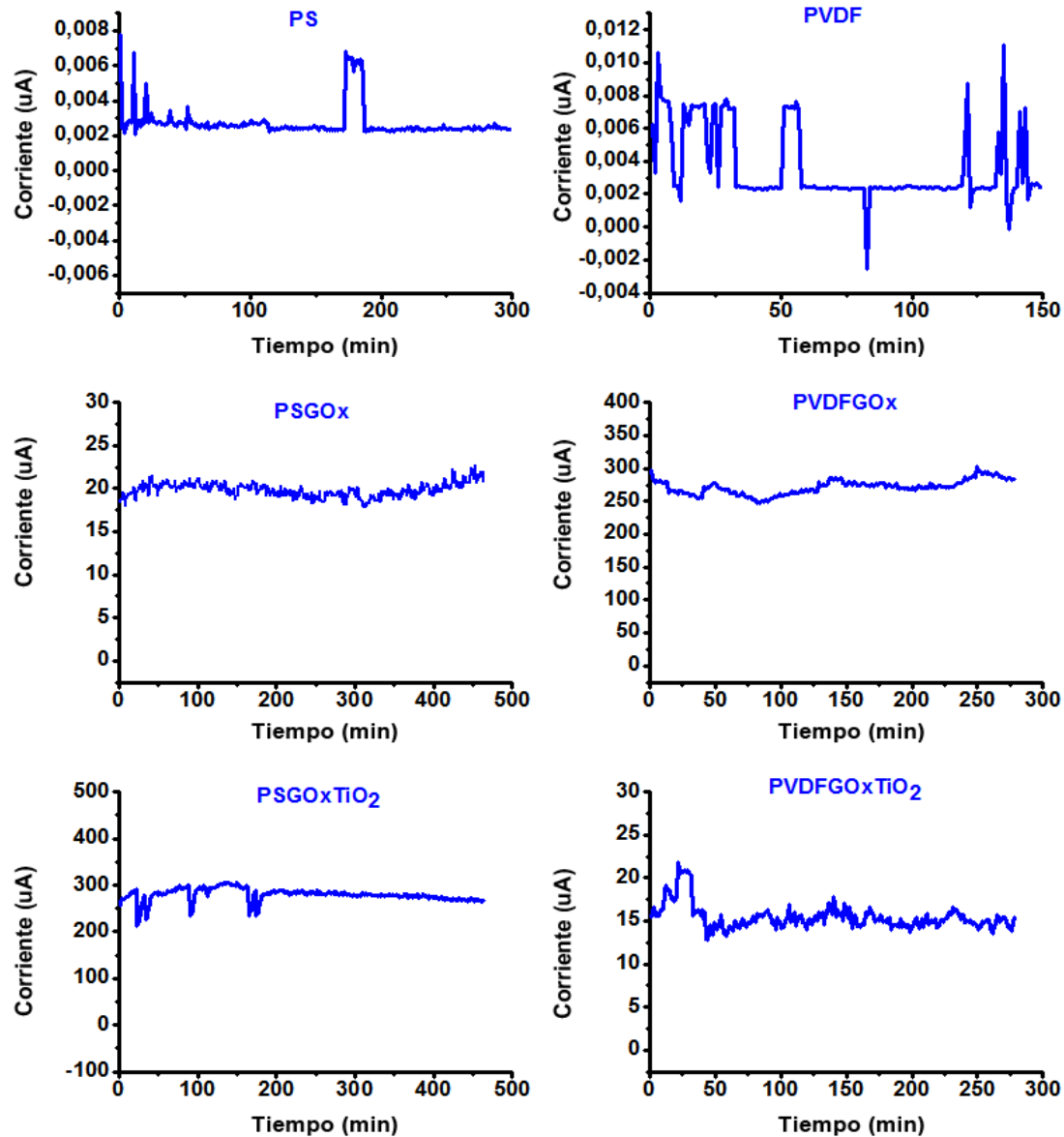


Figura 2.5.20. Medidas de las estabilidad de los emisores de los nanocompuestos de PVDF y PS con GOx y GOxTiO₂ frente a un alto voltaje y a largos tiempos.

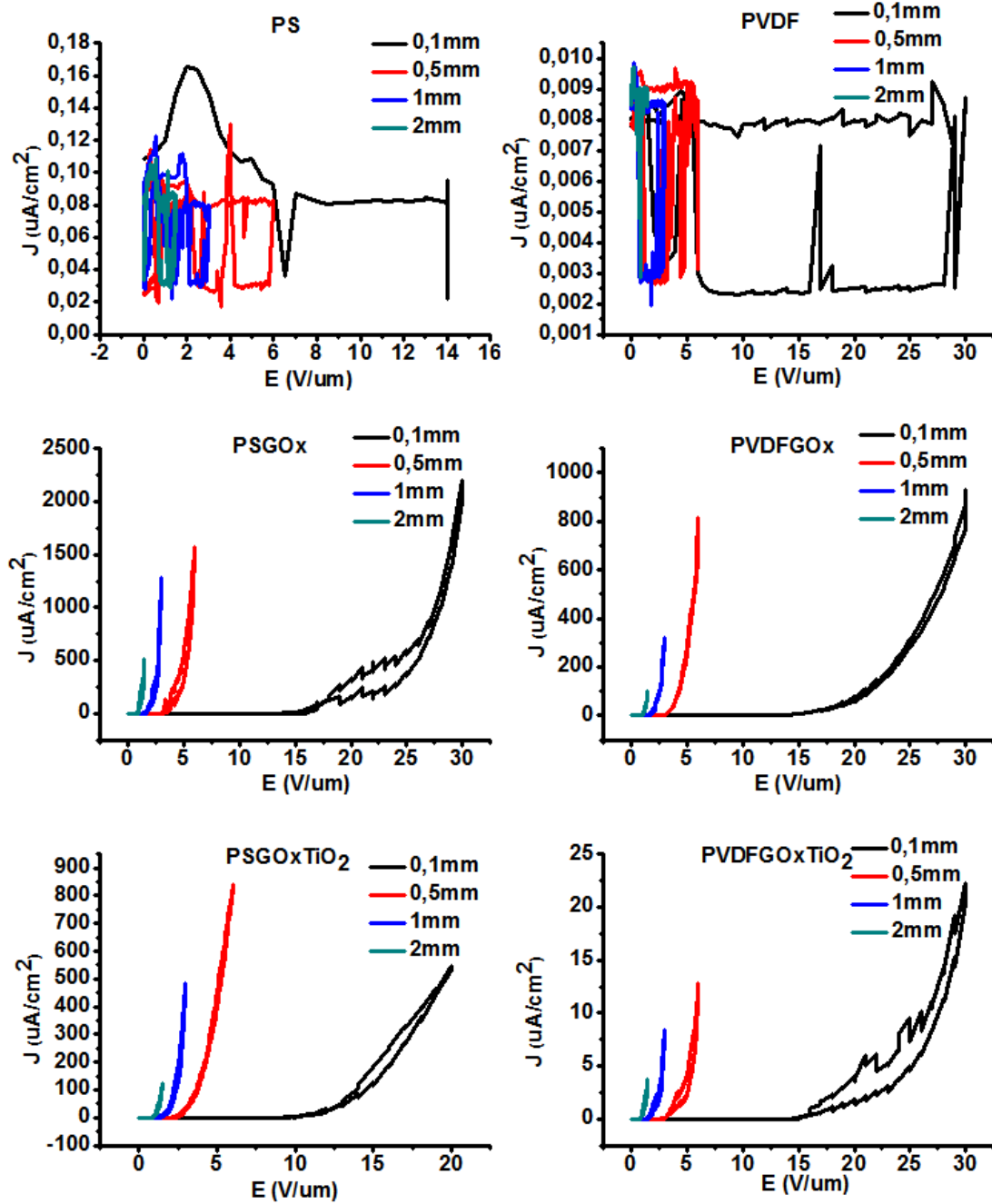


Figura 2.5.21. Emisión de Campo a partir de nanocompuestos de PVDF y PS con GOx y GOxTiO₂, aplicando un campo eléctrico como una función de densidad de corriente de emisión.

Para analizar el mecanismo de transporte de carga de los nanocompuestos poliméricos, se utilizó el modelo de tunelización de Fowler-Nordheim (F-N), como se muestra en la Figura 2.5.22, mostrando principalmente un comportamiento lineal en la región mostrada que confirma la emisión de campo de electrones por un efecto túnel de los nanocompositos poliméricos al aplicársele un campo eléctrico. Sin embargo, en

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

dichas gráficas F-N es posible notar desviaciones de la linealidad, este es un efecto observado comúnmente en grandes superficies emisoras [44, 45].

Efecto túnel F-N se puede caracterizar por el efecto túnel de la mecánica cuántica de carga a través de una barrera triangular creado en el límite de heterounión aplicando un alto campo eléctrico [46, 47].

Desde el modelo F-N, es posible obtener el factor de mejora de campo, β . Este factor se refiere al ámbito local en la punta emisora. Experimentalmente, β se puede obtener mediante la medición de la pendiente, s , de la región lineal de las gráficas F-N mediante el uso de la expresión [48]:

$$\beta = -B\phi^{3/2}d/s$$

donde:

B es constante con un valor de $6,83 \times 10^9 \text{ V eV}^{-3/2} \text{ m}^{-1}$,

ϕ es la función de trabajo,

d es la distancia de separación del electrodo.

Suponiendo $\phi = 5 \text{ eV}$, la misma como grafito, y d la distancia de cada muestra, se obtendrán los resultados de la Tabla 2.5.13, siendo la mejor muestra la correspondiente a PVDFGOx.

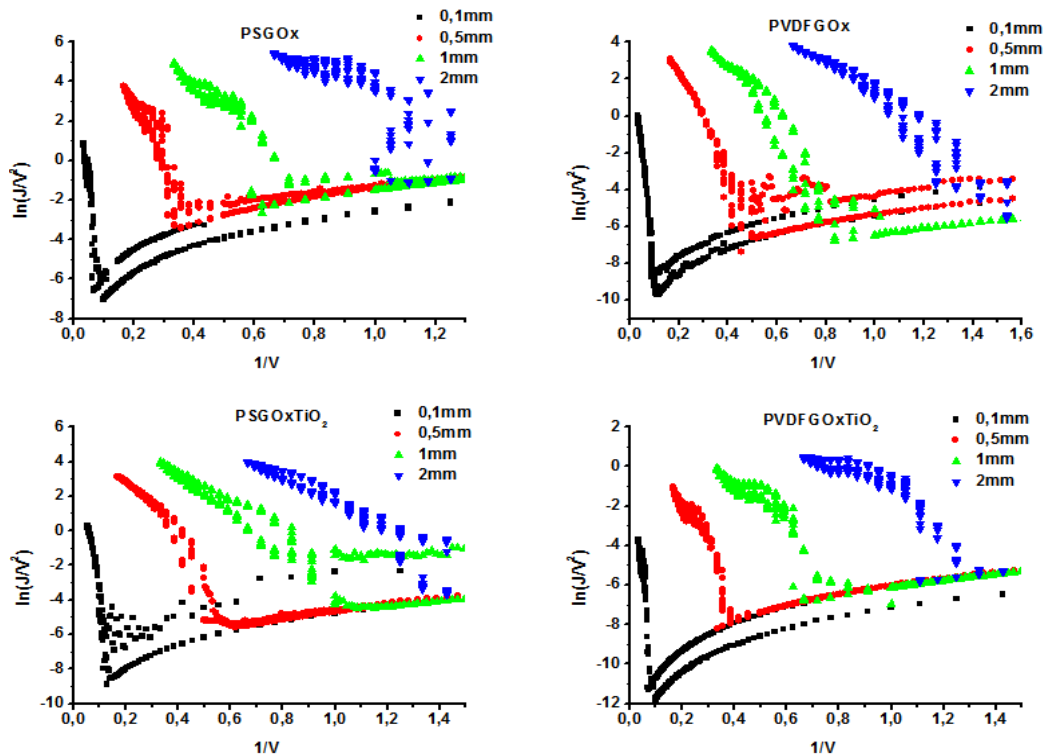


Figura 2.5.22. Gráficas F-N para PSGOx, PSGOxTiO₂, PVDFGOx y PVDFGOxTiO₂.

Muestra	Distancia (mm)	β	Muestra	Distancia (mm)	β
PSGOx	0.1	5.85×10^4	PVDFGOx	0.1	5.20×10^4
	0.5	9.82×10^4		0.5	1.08×10^6
	1	3.00×10^4		1	3.63×10^6
	2	2.21×10^7		2	1.41×10^7
PSGOxTiO ₂	0.1	5.69×10^4	PVDFGOxTiO ₂	0.1	6.69×10^4
	0.5	1.68×10^6		0.5	8.91×10^5
	1	6.57×10^6		1	6.86×10^8
	2	1.55×10^7		2	1.09×10^7

Tabla 2.5.13. Valores de β para los diferentes nanocompuestos poliméricos y a diferentes distancias.

No obstante aquí con esa finalidad de comparación se presentará un resumen del comportamiento de los diferentes nanocompositos poliméricos a una distancia de 0.1mm, en donde se encuentra una gran mejora en las propiedades de FE para los polímeros de PS en comparación con el PVDF. En la Figura 2.5.23a se muestran las curvas J-E para este fin, mientras que en la Figura 2.5.23b se muestra su resultado correspondiente a las gráficas de Fowler-Nordheim.

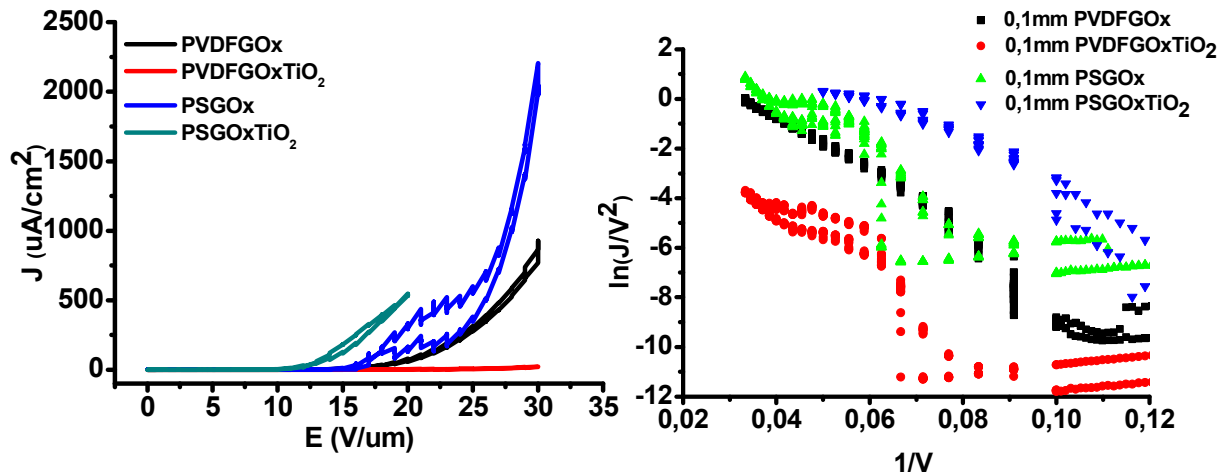


Figura 2.5.23. Gráfica J-E para 0.1mm para todas las muestras (PSGOx, PSGOxTiO₂, PVDFGOx y PVDFGOxTiO₂) con su correspondiente gráfica F-N.

2.5.6 Referencias

- [1] S. Ghosh, K. A. Sood, N. Kumar, «Carbon nanotube flow sensor,» *Science*, vol. 299, p. 1042–1044, 2003.
- [2] B. Philip, J. K. Abraham, A. Chandrasekhar, V. K. Varadan, «Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications,» *Smart Mater. Struct.*, vol. 12, p. 935–939, 2003.
- [3] T. H. Tran, J. W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B. K. Ju, «The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer,» *Sensors & Actuators: B*, vol. 129, pp. 67–71, 2008.
- [4] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, «Nanotube molecular wires as chemical sensors,» *Science*, vol. 287, nº 5453, pp. 622–625, 2000.
- [5] S. Peng, K. Cho, «Chemical control of nanotube electronics,» *Nanotechnology*, vol. 11, nº 2, p. 57–60, 2000.
- [6] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, A. Rousset, «Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 39, nº 4, pp. 501–514, 2001.
- [7] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu, «Gas molecule adsorption on nanotubes and their bundles,» *Nanotechnology*, vol. 13, nº 2, p. 195, 2002.
- [8] Y. D. Lee, W. S. Cho, S. I. Moon, Y. H. Lee, J. K. Kim, S. Nahm, B. K. Ju, «Gas sensing properties of printed multiwalled carbon nanotubes using the field emission effect,» *Chemical Physics Letters*, vol. 433, p. 105–109, 2006.
- [9] M. Grujicic, G. Cao, R. Singh, «The effect of topological defects and oxygen adsorption on the electronic transport properties of single-walled carbon-nanotubes,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 211, p. 166, 2003.
- [10] S. Suzuki, S. Honda, «A tabulated review of capillary electrophoresis of carbohydrates,» *Electrophoresis*, vol. 19, p. 2539–2560, 1998.
- [11] R. E. Wrolstad, *Food carbohydrate chemistry*, Oxford: Wiley-Blackwell, 2012.
- [12] G. G. Andreeva, S. R. Trusov, «Liquid-phase catalytic oxidation of carbohydrates by oxygen: glucose oxidation in alkaline solutions in the presence of copper (II) complexes,» *Pharm. Chem. J.*, vol. 29, nº 8, pp. 557–559, 1995.
- [13] S. Rovio, J. Yli-Kauhaluoma, H. Sirén, «Determination of neutral carbohydrates by CZE with direct UV detection,» *Electrophoresis*, vol. 28, nº 17, pp. 3129–3135, 2007.
- [14] C. Sarazin, N. Delaunay, C. Costanza, V. Eudes, J. M. Mallet, P. Gareil, «New Avenue for

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

Mid-UV-Range Detection of Underivatized Carbohydrates and Amino Acids in Capillary Electrophoresis,» *Anal. Chem.*, vol. 83, nº 19, pp. 7381-7387, 2011.

- [15] X. Xiong, J. Ouyang, W. R. G. Baeyens, J. R. Delanghe, X. Shen, Y. Yang, «Enhanced separation of purine and pyrimidine bases using carboxylic multiwalled carbon nanotubes as additive in capillary zone electrophoresis,» *Electrophoresis*, vol. 27, p. 3243–3253, 2006.
- [16] Z. Wang, G. Luo, J. Chen, S. Xiao, Y. Wang, «Carbon nanotubes as separation carrier in capillary electrophoresis,» *Electrophoresis*, vol. 24, pp. 4181-4188, 2003.
- [17] H. X. Wu, V. W. Cao, Y. Li, G. Liu, Y. Wen, H. F. Yang, S. P. Yang, «In situ growth of copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and their application as non-enzymatic glucose sensor materials,» *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 3734-3740, 2010.
- [18] K. B. Male, S. Hrapovic, Y. Liu, D. Wang, J. H. T. Luong, «Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes,» *Anal. Chim. Acta*, vol. 516, pp. 35-41, 2004.
- [19] Z. Wang, J. Xia, X. Qiang, Y. Xia, G. Shi, F. Zhang, G. Han, L. Xia, J. Tang, «Polymer-assisted in situ growth of copper nanoparticles on graphene surface for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, p. 6941 – 6950, 2013.
- [20] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, «Carbon-nanotube photonics and optoelectronics,» *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 341-350, 2008.
- [21] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, B. Pignataro, «Energy & Environmental Science,» *Carbon nanotubes and organic solar cells*, vol. 5, nº 3, pp. 5919-5940, 2012.
- [22] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer, 2008.
- [23] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, «Optical properties of single-wall carbon nanotubes,» *Synth. Met.*, vol. 103, p. 2555–2558, 1999 .
- [24] B. Pradhan, K. Setyowati, H. Liu, D. H. Waldeck, J. Chen, «Carbon nanotube polymer nanocomposite infrared sensor,» *Nano Lett.*, vol. 8, p. 1142–1146, 2008 .
- [25] H. Haug, S. W. Koch, *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, World Scientific, 2005.
- [26] T. Taishi, M. Yuji, I. Yoshihiro, «Optical evidence of stark effect in singlewalled carbon nanotube transistors,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 263510 , 2006.
- [27] T. Takenobu, Y. Murayama, M. Shiraishi, Y. Iwasa, «Optical observation of carrier accumulation in single-walled carbon nanotube transistors,» *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45,

Capítulo 2.5 Aplicaciones de los Nanomateriales

pp. L1190-L1192, 2006.

- [28] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, P. H. Avouris, «Photoconductivity of single carbon nanotubes,» *Nano Lett.*, vol. 3, p. 1067–1071, 2003.
- [29] K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, M. Scolari, A. Mews, «Photocurrent imaging of charge transport barriers in carbon nanotube devices,» *Nano Lett.*, vol. 5, p. 507–510, 2005.
- [30] M. Freitag, J. C. Tsang, A. Bol, D. Yuan, J. Liu, P. Avouris, «Imaging of the Schottky barriers and charge depletion in carbon nanotube transistors,» *Nano Lett.*, vol. 7, p. 2037–2042, 2007.
- [31] M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R. C. Haddon, «Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films,» *Science*, vol. 312, p. 413–416, 2006.
- [32] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbon films,» *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [33] C. Lee, X. D. Wei, J. M. Kysar, J. Hone, «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,» *Science*, vol. 321, p. 385–388 , 2008.
- [34] K. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, A. Geim, «Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene,» *Science*, vol. 315, p. 1379, 2007.
- [35] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, «Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,» *Solid State Communications*, vol. 146 , pp. 351-355, 2008.
- [36] D. Teweldebrhan, A. A. Balandin, «Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 013101, 2009.
- [37] R.R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, «Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,» *Science*, vol. 320, nº 5881, pp. 1308-1308, 2008.
- [38] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, «Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells,» *Nano Lett.*, vol. 8, p. 323–327, 2008.
- [39] M.D. Stoller, S.J. Park, Y.W. Zhu, J.H. An, R.S. Ruoff, «Graphene-Based Ultracapacitors,» *Nano Lett.*, vol. 8, p. 3498, 2008.
- [40] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, «Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,» *Nature Materials*, vol. 6,

pp. 652-655, 2007.

- [41] S. Ganguli , A. K. Roy , D. P. Anderson, «Improved thermal conductivity for chemically functionalised exfoliated graphite/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 46, pp. 806-817, 2008.
- [42] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, «Graphene photonics and optoelectronics,» *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 611-612, 2010.
- [43] Y. Miyamoto, H. Zhang, D. Tománek, «Photoexfoliation of Graphene from Graphite,» *Physical Review Letters PRL.*, vol. 104, p. 208302, 2010.
- [44] J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll, C. Klinke, «Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, pp. 197602-1–197602-4, 2002.
- [45] H. M. Manohara, R. Toda, R.H. Lin, A. Liao, M. J. Bronikowski, P. H. Siegel, «Carbon Nanotube Bundle Array Cold Cathodes for THz Vacuum Tube Sources,» *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 30, p. 1338–1350, 2009.
- [46] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 2007.
- [47] I. D. Parker, «Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes,» *J. Appl. Phys.*, vol. 75, p. 1656–1666, 1994.
- [48] N. Perea-López, B. Rebollo-Plata, J. A. Briones-León, A. Morelos-Gómez, D. Hernández-Cruz, Gustavo A. Hirata, V. Meunier, A. R. Botello-Méndez, J. C. Charlier, B. Maruyama, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, M. Terrones, H. Terrones, «Millimeter-Long Carbon Nanotubes: Outstanding Electron-Emitting Sources,» *ACS Nano*, vol. 5, nº 6, pp. 5072-5077, 2011 .





CAPÍTULO 3

CONCLUSIONES

3.1 Conclusiones

Como conclusiones generales a lo largo de esta tesis se pueden mencionar:

A fin de aprovechar todas las ventajas de los nanomateriales es muy importante un adecuado control tanto de su síntesis, funcionalización y en algunos casos su manera de dispersión. Por lo que, en cuanto a la síntesis el dopaje es realmente importante ya que aunque quizás sea un dopaje leve, ayudara y determinara las propiedades intrínsecas de los nanotubos, con las que podemos determinar las mejores aplicaciones para el uso de estos nanotubos de carbono, ya sea para aplicaciones biológicas, para dispersabilidad o incluso para nanocompuestos poliméricos.

Cabe mencionar como otro tópico que el desarrollo de un método eficiente, de bajo costo y verde capaz de producir nanoribbons cristalinos de capa de grafeno mediante un mecanismo de descompresión es tratado. En donde el tratamiento ácido suave quita las tapas de nanotubos, creando a su vez defectos estructurales en las paredes exteriores y acortando a los nanotubos y finalmente mediante un cambio rápido y abrupto de la temperatura se expande causando una descompresión atómicamente de estos nanotubos formando nanoribbons dopados ya sea con grupos carboxílicos debidos a los COx o al tratamiento ácido y también nanoribbons dopados con nitrógeno, debidos a los CNx. Ambas presentan un buen grado de cristalinidad, la cual se ve reflejada en la en los bordes resultantes de dichos nanoribbons. Además los experimentos sin tratamiento ácido no mostraron descompresión de los MWCNTs, lo que demuestra que la presencia de defectos tales como la oxidación y / o las vacantes son fundamentales en el proceso de descompresión.

Por otra parte, a lo largo de la tesis, se ha analizado en profundidad el mecanismo de oxidación superficial de nanotubos de carbono de pared múltiple mediante la oxidación por H₂O₂/UV en función del tiempo y de su naturaleza de los nanotubos de partida. En donde se observó que tal y como esta reportado para la oxidación con tratamiento ácido, el mecanismo es cíclico con la ventaja de que en nuestro caso el ciclo no pasa por la ruptura de los tubos sino por una deslaminación progresiva, denominada “Onion effect” lo que permitiría diseñar nanotubos con un número de paredes determinado con tan solo fijar el tiempo y condiciones de oxidación.

En cuanto al segundo tipo de tratamiento usado en esta tesis conlleva medios más agresivos como lo es el uso de la mezcla HNO₃:H₂SO₄, en donde se observa un gran

Capítulo 3. Conclusiones

deterioro de las paredes de los nanotubos, exhibiendo así un fuerte ataque sobre la superficie de los nanotubos, que en algunos casos como los mencionados en el capítulo 3 este ataque más abrasivo puede provocar el rompimiento de las paredes de los nanotubos y formar nanoribbons de carbono después de 6 horas de sonicación, dicho ataque conlleva a una reducción de propiedades los nanotubos.

En cuanto a la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas, se puede deducir que para los CNx decorados con moléculas de biotina y NPs de Ag se demostró que las moléculas de biotina permiten el anclaje de las nanopartículas a la superficie de los nanotubos a través de defectos, vacantes y otros grupos funcionales. Además, se observó un cambio en el G-bandas de D- para los CNx biotinilizados, lo que indica que los modos de vibración de los CNx se modificaron debido a las interacciones con biotina. SEM, TEM y caracterización de AFM revelaron que cuando los CNx se tratan con ácido y luego biotinilizan, resulta la decoración de NPs-Ag en un menor diámetro medio y una distribución homogénea a lo largo de la superficie de los nanotubos. Cálculos DFT demostraron que clústeres de Ag son estables y bien unidos a la superficie de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno que se utiliza la biotina como enlazador molecular.

Es de destacar que CNx han demostrado una mayor biocompatibilidad en comparación con nanotubos sin dopar y otros tipos de nanotubos dopados [1, 2]. Por lo tanto, los materiales producidos aquí podrían encontrar aplicaciones sin precedentes como bactericidas, materiales compuestos, bio-detección y otros dispositivos bio-orientados y aplicaciones.

Por otra parte en cuanto a la decoración por medio de microondas de NPs de Cu se ha demostrado que se ha desarrollado con éxito para la preparación de un sistema híbrido que consiste en NPs de Cu encapsuladas en la superficie de nanotubos de carbono, esto en cuanto a que no se usó un reductor para el anclaje de estas nanopartículas. Los resultados indican que, en nuestras condiciones experimentales, la cantidad de Cu es relativamente baja (0,2 -. 0,4 mg de Cu/g), el tamaño de NP-Cu es de aproximadamente 10 nm y están fuertemente anclada a la superficie de nanotubos de carbono oxidados; además que la dispersabilidad del material híbrido de NP-Cu en soluciones acuosas es alta debido a la presencia de grupos carboxílicos formados en la superficie de nanotubos de carbono.

En cuanto al anclaje de NPs de Cu mediante el uso de un reductor, se pueden apreciar claramente mejores resultados en cuanto a disminución de diámetros,

Capítulo 3. Conclusiones

homogeneidad y distribución de nanopartículas en las diferentes especies de nanomateriales de carbono, en donde claramente también es de destacar que para este tipo de anclaje no se observó encapsulamiento en las nanopartículas.

Finalmente en cuanto al anclaje de nanopartículas de TiO_2 en la superficie del grafeno oxidado expandido se puede observar que aún falta mejorar dicho anclaje para una mayor y mejor distribución y homogeneidad de dichas nanopartículas sobre la muestra. Sin embargo, dicho anclaje no altera las propiedades cristalinas del grafeno oxidado expandido, por lo que ni induce defectos en su estructura ni mejora la cristalización de esta. Cabe mencionar que como se verá en el capítulo 2.3 el TiO_2 induce a una mejora en cuanto a la dispersión del grafeno, al mismo tiempo que ayuda a mejorar la exfoliación de capas gráficas del grafeno, capas que no pudieron ser exfoliadas por completo en el proceso de expansión térmica.

A fin de observar la contribución de diferentes funcionalización e incluso el anclaje de nanopartículas se dispersaron CN_x en resina epóxica, en donde se pudo observar que la biotinización generalmente mejora la interfase con la matriz, mientras que los nanotubos con tratamiento ácido a pesar que se pensaba que tendrían una mejor dispersión en los nanocompuestos poliméricos se observó el efecto contrario, esto puede ser debido a la reducción de la longitud y el incremento de defectos en sus paredes. No obstante, se obtuvieron buenos resultados al emplearse nanotubos decorados con nanopartículas de Ag debido a que las nanopartículas coadyuvan a subsanar los defectos de nanotubos superficiales que tenga mejorando sus propiedades y ayudando a mejorar la dispersión de esto. Esto también fue observado para los nanocompuestos poliméricos a base de PVDF y PS usados con el GO_x y el GO_xTiO_2 .

Por otra parte, en el caso de las aplicaciones para sensores de gases los nanotubos con una concentración de 1 mg/ ml para la detección de etanol exhibió una mejor respuesta en comparación con las otras concentraciones depositadas sobre la superficie de los sustratos, al igual que en el caso del cloroformo y mientras tanto en el caso de acetona existieron respuestas similares tanto de 0,1 mg / ml y 1mg/ml, esto en términos de resistividad, sin embargo, para este caso, el mejor resultado en términos de la detección de gases fue a la concentración de 1mg/ml. La percolación parece ser importante para el sensor, en concentraciones más altas en donde hay más conexiones entre los nanotubos de carbono, la señal puede ser más alta, pero también una buena superficie puede ser útil. De los resultados anteriores, se puede deducir que los nanotubos de carbono tienen buenas propiedades para ser usadas como sensores, sin

Capítulo 3. Conclusiones

embargo, la cuestión de la selectividad es necesaria para la detección de ciertos analitos. En cuanto a los sensores que se mostraron para la detección de gases, los COx cuentan con una mejor respuesta a diferentes tipos de gases en comparación con los otros tipos de nanotubos de carbono. COx tiene una respuesta más alta cuando se usa una concentración de 1mg/ml.

En cuanto a los COx decorados con NPs de Cu encapsuladas en la superficie de nanotubos de carbono. Los resultados indican que debido a la presencia de grupos carboxílicos formados en la superficie de nanotubos de carbono se pueden dispersar más fácilmente en soluciones alcalinas de estos nanotubos de híbridos como BGE para la electroforesis de una mezcla de hidratos de carbono: sacarosa, glucosa y fructosa. Hemos demostrado que 0.008 mg /mL de Cu₂min (0,41 mg Cu / g de muestra) es suficiente para lograr una mejora de la sensibilidad de 5 veces mayor de la glucosa en comparación con los medios de comunicación que contengan cualquier nanoestructura. La mejora de la señal observada se ha atribuido a una catálisis heterogénea del proceso de fragmentación de hidratos de carbono debido a la presencia de NPs-Cu.

Finalmente se observa en el caso de los fotosensores a base de nanotubos de carbono, que al igual que en los sensores de gases, la concentración, así como la distribución y homogeneidad de la película son factores determinantes para sus uso como películas de sensores, y también la interacción entre las especies dopantes hacen que exista en algunas ocasiones una mejora comparativa en cuanto al cambio de señal y sensibilidad del sensor, comparados con nanomateriales sin dopaje.

Finalmente en los que se refiere a fotosensores poliméricos se tiene un diseño fácil para la creación de sensores basados en nanocompuestos, el cual se ha desarrollado con éxito con una baja concentración de grafeno de 1% en el nanocompuesto. La respuesta eléctrica principal como fotosensor y en la emisión de campo es debido a las propiedades de grafeno, mientras que tanto una incorporación de nanopartículas de TiO₂ disminuye la conductividad de la muestra por las nanopartículas de TiO₂, sin embargo, su incorporación a aumentar el módulo de almacenamiento en la muestra, debido a que las nanopartículas ayudan a una buena dispersión del polímero. Este tipo de sensores puede ser útil a la hora de elaborar materiales en bulto, con un método fácil y escalable en donde se puede partir de material de a granel y posteriormente cortándolo se obtendrían los fotosensores deseados.

3.2 Conclusions

As general conclusions for this thesis are:

To take full advantage of nanomaterials is very important proper control both their synthesis, functionalization and in some cases their way to dispersion. So, as for the synthesis, doping is really important because this could determine the intrinsic properties of nanotubes, to search appropriated applications for the use of carbon nanotubes, either for biological applications, or polymer nanocomposites.

It should be mentioned as another topic that the development of an efficient and green method, inexpensive and capable of producing graphene nanoribbons by a decompression mechanism is treated.

Where the mild acid treatment removes caps in nanotubes, creating structural defects on the exterior walls, shortening the nanotube and finally through a rapid and abrupt temperature change, this nanotube expands causing decompression atomically to form nanoribbons doped due to the carboxyl groups presents in carboxylic nanotubes and also nitrogen doped nanoribbons, due to CN_x. Both have a good degree of crystallinity, which is reflected in at the edges resulting from such nanoribbons. Besides experiments without acid treatment they showed no decompression of MWCNTs, demonstrating that the presence of defects such as oxidation and / or vacancies are fundamental in the process of decompression.

Moreover, along the thesis, we have analyzed in depth the mechanism of surface oxidation of carbon nanotubes wall multiple oxidations by H₂O₂ / UV depending on the time and nature of nanotubes starting. It was observed a cyclic mechanism of the tubes but by progressive delamination, called "Onion effect" allowing the design of nanotubes with a specific number of walls with just set the time and oxidation conditions.

Second type of functionalization treatment used in this thesis involves aggressive techniques such as the use of HNO₃ mixture: H₂SO₄, where a large deterioration of the walls of the nanotubes is observed, thus exhibiting a strong attack on the surface nanotubes, which in some cases such as those mentioned in Chapter 1.4 this more abrasive attack can cause the breakdown of the walls of the nanotubes and carbon nanoribbons form after 6 hours of sonication, the attack leads to a reduction of nanotubes properties.

As for the decoration of carbon nanotubes with nanoparticles, it can be deduced that for CN_x decorated with biotin molecules and NPs Ag was shown that biotin molecules

Capítulo 3. Conclusiones

allow anchoring the nanoparticles to the surface of the nanotubes through defects, vacancies and other functional groups. Furthermore, a change was observed in the G-bands for CNx biotinylated D-, indicating that the vibration modes of CNx modified due to interactions with biotin. SEM, TEM and AFM characterization on CNx revealed that when treated with acid and then are biotinized the decoration with Ag-NPs, these nanoparticles have a lower average diameter and an even distribution along the surface of the nanotubes. DFT calculations showed that Ag clusters are stable and well attached to the surface of carbon nanotubes doped with nitrogen that biotin is used as a molecular linker.

Notably CNx have shown increased biocompatibility compared with undoped nanotubes and other types of doped nanotubes [1, 2]. Therefore, the materials produced herein may find applications unprecedented as bactericides, composites, and other bio-detection bio-oriented devices and applications.

Moreover, in terms of decoration by microwave Cu NPs, it has been shown that it has successfully developed for the preparation of a hybrid system consisting of NPs Cu encapsulated in the surface of carbon nanotubes. The results indicate that, in our experimental conditions, the amount of Cu is relatively low (0.2 - 0.4 mg Cu / g), the Cu-NP size is approximately 10 nm and are firmly anchored to the surface oxidized carbon nanotubes; also the dispersibility of hybrid Cu-NP material in aqueous solutions is high due to the presence of carboxyl groups formed on the surface of carbon nanotubes.

The anchorage of Cu NPs by using a reducer, can be clearly seen a better distribution of cu nanoparticles on the walls of carbon nanotubes with a reduction of diameter in the different species of carbon nanomaterials, where it is important to noteworthy that for this type of anchorage lack the Cu NPs encapsulation.

Finally, to anchor TiO₂ nanoparticles on the surface of oxidized graphene expanded it can be seen the lack of a good anchorage to a greater and better distribution and homogeneity of said nanoparticles on the sample. However, this does not alter the clear anchoring properties of oxidized graphene expanded, so that neither induced defects in their structure and improves the crystallization of this. It is noteworthy that as discussed in Chapter 2.3 on TiO₂ induces an improvement in the dispersion of graphene, while helping to improve the exfoliation of graphitic layers of graphene layers that could not be completely exfoliated in the process thermal expansion.

Capítulo 3. Conclusiones

In order to observe the contribution of functionalization and even anchoring of Ag nanoparticles on CNx in epoxy resin, it was observed that biotinylation generally improves the interface with the matrix, while the nanotubes with acid treatment although in theory, it improves the dispersion in polymeric nanocomposites a contrary effect was observed, this may be due to reduced length and increased defects in walls. However, good results when used nanotubes decorated with Ag nanoparticles because the nanoparticles improve to cure defects in nanotubes having improved surface properties and helping to improve this dispersion were obtained. This was also observed for polymer-based nanocomposites PVDF and PS used with GOx and GOxTiO₂.

Moreover, in the case of applications for gas sensors nanotubes with a concentration of 1 mg / ml for the detection of ethanol exhibited a better response compared to the other concentrations deposited on the surface of the substrates, like in the case of chloroform and meanwhile in the case of acetone existed similar responses of both 0.1 mg / ml and 1 mg / ml, this in terms of resistivity, however, for this case, the best result in terms of the detection gas concentration was 1mg / ml. Percolation appears to be important for the sensor, at higher concentrations where more connections between the carbon nanotubes, the signal may be higher, but also a good surface can be useful. From the above results, it follows that the carbon nanotubes have good properties for use as sensors; however, the issue of selectivity is required for the detection of certain analytes. As the sensors for detecting showed gases, COx has a better response to different types of gas compared with other types of carbon nanotubes. COx has a higher response when a concentration of 1mg / ml is used.

Regarding COx Cu NPs decorated on the surface of encapsulated carbon nanotubes. Results indicate that due to the presence of carboxyl groups formed on the surface of carbon nanotubes can be dispersed more readily in alkaline solutions of these nanotube hybrids as BGE for electrophoresis of a mixture of carbohydrates: sucrose, glucose and fructose. We showed that 0.008 mg / mL of Cu₂min (0.41 mg Cu / g sample) is sufficient to achieve an improvement of the sensitivity of 5-fold increase compared to glucose media containing any nanostructure. Improved signal was observed attributed to heterogeneous catalysis of the fragmentation process of carbohydrates due to the presence of Cu-NPs.

Finally, it is observed in the case of the photosensors of carbon nanotube, which as in the gas sensors, the concentration, and the distribution is decisive for its use as sensor

Capítulo 3. Conclusiones

films factors, and also for their interaction between the dopant species change their sensitivity of the sensor signal and compared with doping nanomaterials.

With respect to the polymeric photosensors it has an easy design for creating nanocomposites based sensors, which has successfully developed a low concentration of 1% graphene in the nanocomposite. The main electrical response as a photosensor and the field emission is due to the properties of graphene, while both incorporation of TiO₂ nanoparticles decreases the conductivity of the sample, however increase modulus storage, because nanoparticles help to improve the dispersion of nanomaterials in the polymer matrix. Such sensors can be helpful when developing materials in bulk, with an easy and scalable method where you can from bulk material and then cutting the desired photosensors be obtained.

3.3 Referencias

- [1] A. B. Castle, E. Gracia-Espino, C. Nieto-Delgado, H. Terrones, M. Terrones, S. Hussain, «Hydroxyl-functionalized and n-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles preserve cellular function,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 2458-2466, 2011.
- [2] P. Santhosh, A. Gopalan, K. P. Lee, «Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation,» *J. Catal.*, vol. 238, pp. 177-185, 2006.





PUBLICACIONES



Publicaciones

TÍTULO: Biotin molecules on nitrogen-doped carbon nanotubes enhance the uniform anchoring and formation of Ag nanoparticles

AUTORES: *Viviana Jehová González*, Eduardo Gracia-Espino, Aarón Morelos- Gómez, Florentino López-Urías, Humberto Terrones, Mauricio Terrones

REVISTA: *Carbon*

AÑO DE PUBLICACIÓN: 2015

FACTOR DE IMPACTO: 6.16

TÍTULO: Carbon nanotube-Cu hybrids enhanced catalytic activity in aqueous media

AUTORES: *Viviana Jehová González*, Carlos Martín-Alberca, Gemma Montalvo, Carmen García-Ruiz, Juan Baselga, Mauricio Terrones, Olga Martin

REVISTA: *Carbon*

AÑO DE PUBLICACIÓN: 2014

FACTOR DE IMPACTO: 6.16

TÍTULO: Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges

AUTORES: Aarón Morelos-Gómez, Sofía Magdalena Vega-Díaz, *Viviana Jehová González*, Ferdinando Tristán-López, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Xi Mi, Yunfeng Shi, Hirotoshi Sakamoto, Fitri Khoerunnisa, Katsumi Kaneko, Bobby G. Sumpter, Yoong Ahm Kim, Vincent Meunier, Morinobu Endo, Emilio Muñoz-Sandoval, and Mauricio Terrones

REVISTA: *ACS Nano*

AÑO DE PUBLICACIÓN: 2012

FACTOR DE IMPACTO: 9.865

TÍTULO: Crystalline Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges via a Novel Physico-Chemical Route

AUTORES: Aarón Morelos-Gómez, Sofía Magdalena Vega-Díaz, *Viviana Jehová González*, Ferdinando Tristán-López, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Xi Mi, Yunfeng Shi, Hirotoshi Sakamoto, Fitri Khoerunnisa, Katsumi Kaneko, Bobby G. Sumpter, Yoong Ahm Kim, Vincent Meunier, Morinobu Endo, Emilio Muñoz-Sandoval, and Mauricio Terrones

REVISTA: Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, World Academy of Science, Engineering and Technology

AÑO DE PUBLICACIÓN: 2012